Zur Kenntniss

der

Mononitro-naphtalin-monocarbonsäuren

(Nitronaphtoësäuren).

Habilitationsschrift

zur

Erlangung der venia legendi für Chemie

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

von

Dr. Franz Græff.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0070

Die in vorliegenden Blättern beschriebenen Untersuchungen wurden in der Absicht begonnen, der schon einer früher von mir ausgeführten Arbeit[1]) zu Grunde gelegten Aufgabe nochmals näher zu treten und womöglich die aus Mangel an Material damals nicht zur endgültigen Erledigung gelangten Fragen zum Abschlusse zu bringen.

Nach dem damals aufgestellten Arbeitsplane sollten, um dies kurz zu erwähnen, Beiträge zur Kenntniss der Azoverbindungen des Naphtalins geliefert, und ganz speziell eine Entscheidung darüber herbeigeführt werden, ob in der Naphtalinreihe ein dem von Claus entdeckten Azophenylen analoger Körper unter analogen Verhältnissen erhalten werden kann. Diese Frage kam aus der oben angedeuteten Ursache damals nicht zur definitiven Entscheidung. Dagegen hatten gewisse in jener früheren Arbeit beschriebene Versuche so unerwartete, weil allen Analogieen widersprechende Resultate geliefert, dass eine erneute Inangriffnahme der Arbeit ein erhöhtes Interesse bot, wenn auch eben jene Resultate eine negative Beantwortung der Frage als bei Weitem wahrscheinlicher in Aussicht zu stellen schienen denn eine positive.

Wider Erwarten konnte nämlich aus Nitronaphtalinsulfosäure durch Behandlung mit Natriumamalgam nicht die entsprechende Azoverbindung — Azonaphtalinsulfosäure — erhalten werden, während doch Azobenzolsulfo-

[1]) Graeff, Inaugural-Dissertation. Freiburg 1879.

säure so leicht aus Nitrobenzolsulfosäure erhalten worden war. Zu den fernerweiten Untersuchungen wurde desshalb bei jener Arbeit Nitronaphtoësäure als Ausgangsmaterial gewählt. Allein auch das Arbeiten mit dieser Säure, welche ausserdem nur auf ziemlich umständliche und zeitraubende Weise in grösserer Quantität gewonnen werden konnte, zeigte einen grossen Uebelstand, der darin gefunden wurde, dass das mittels Natriumamalgam aus derselben erhaltene Reductionsproduct einen unlöslichen, amorphen, humusartigen und desshalb schwer zu definirenden Körper repräsentirte, so dass nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob derselbe wirklich als Azonaphtoësäure betrachtet werden darf.

In Folge dieser Erfahrungen hatte ich bei der Wiederaufnahme dieser Untersuchungen zunächst daran gedacht zu prüfen, ob nicht als Ausgangsmaterial sich eine Nitronaphtalsäure (Nitronaphtalindicarbonsäure) mehr empfehlen dürfte, da nach Versuchen von Claus und May die von diesen dargestellte Azophtalsäure ebenfalls Azophenylen geliefert hatte, und ausserdem zu vermuthen war, dass eine Azonaphtalsäure vor der erhaltenen Azonaphtoësäure sich in ähnlich vortheilhafter Weise durch ihre Eigenschaften auszeichnen würde, wie die Azophtalsäure vor den Azobenzoësäuren.

Die Ausführung dieser Idee, welche die Darstellung einer bis jetzt noch nicht bekannten Nitronaphtalsäure vorausgesetzt haben würde, scheiterte indess an der Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen von Naphtalsäure, so dass ich schliesslich doch wieder auf Nitronaphtoësäure zurückzugreifen mich genöthigt sah.

Bei Inangriffnahme der Darstellung grösserer Quantitäten dieser Säure stellte ich mir von vorneherein die weiteren Aufgaben: erstens zu versuchen, durch Vereinfachungen oder Verbesserungen der Methoden, nach welchen man diese Säure bis jetzt darzustellen pflegte, die

seither nur sehr geringe Ausbeute zu erhöhen, dann aber auch zweitens die Reduction der erhaltenen Säure und die dabei entstehenden Körper einem eingehenden Studium zu unterziehen.

Hatte mein ursprünglicher Arbeitsplan schon hierdurch eine bedeutende Veränderung, d. h. Erweiterung erfahren, so musste schliesslich das mit Beginn dieser Arbeit mir gesteckte Ziel (vorläufig wenigstens) vollständig in den Hintergrund treten und ferneren besonderen Arbeiten vorbehalten bleiben in Folge abermaliger Erweiterung der Grundlagen für diese Untersuchungen, wie sie mir als Consequenz der oben angeführten erstmaligen Erweiterung im Verlaufe der Arbeit selbst, als für eine Erfolg versprechende Inangriffnahme der Versuche zur Erreichung des ferneren Zieles vortheilhaft, ja geradezu nothwendig erschien.

Während der Arbeit selbst war ich nämlich allmälig zu der Ueberzeugung gelangt, dass es bei dem heutigen Stande unserer Wissenschaft und speziell unserer Kenntnisse über die Verbindungen der Naphtalingruppe nicht gerechtfertigt sein würde, eine so umfangreiche Arbeit zu beginnen ohne von vorneherein die Isomerieverhältnisse der dabei entstehenden Körper mit in Betracht zu ziehen und zu berücksichtigen. In der früheren Arbeit sowohl, als auch bis zu einem aus dem Folgenden näher zu ersehenden Zeitpunkte noch in dieser Arbeit hatte ich, dem Beispiele einer grossen Anzahl von früheren Arbeiten auf diesem Gebiete folgend, diese Verhältnisse zunächst ausser Acht gelassen, hatte also in concreto um Nitronaphtoësäure zu erhalten, Naphtalinsulfosäure, Naphtonitril, Naphtoësäure und schliesslich Nitronaphtoësäure dargestellt ohne darauf Rücksicht zu nehmen, dass schon bei der ersten der hier angeführten Phasen der Verwandlung, der Ueberführung von Naphtalin in Naphtalinsulfosäure, zwei Isomere solcher Sulfosäuren entstehen,

dass dann weiter entsprechend auch zwei isomere Nitrile, zwei Säuren erhalten wurden, und dass schliesslich bei dem Nitriren des erhaltenen Gemisches der beiden isomeren Naphtoësäuren zufolge dem Gräbe-Erlenmeyer'schen Naphtalinschema sogar 14 isomere Mononitronaphtoësäuren gleichzeitig entstehen konnten.

Aus dieser kurzen Uebersicht erhellt wohl zur Genüge, welch enorme Ausdehnung diese Arbeit annehmen musste, wenn ich nicht mehr wie früher einfach das erhaltene Gemisch der Nitrosäuren zum Ausgangsmateriale für die Reductionsversuche wählte, sondern es unternahm, zuerst die entstandenen Isomere zu trennen resp. einzeln darzustellen, um dann eine oder mehrere solcher isomeren Nitrosäuren einzeln zum Ausgangsproducte für fernere Untersuchungen zu machen.

Diese Erweiterung des Planes bildet also zugleich den Grund der Beschränkung des Arbeitsgebietes für die im Folgenden zu beschreibenden Versuche, welche demnach nur die Darstellung isomerer Mononitronaphtoësäuren umfassen.

Die Beschreibung der neu aufgefundenen Methode, welche gestattet solche zum ersten Male in unzweifelhaft reinem Zustande und in zu eingehendem Studium genügender Quantität herzustellen, sowie die Aufführung der Eigenschaften und Reactionen der erhaltenen Säuren selbst sowohl, als auch ihrer wichtigeren Derivate mit Ausschluss jedoch der Reductionsproducte bilden daher den Gegenstand vorliegenden Schriftchens.

Vorläufige Versuche.[1])

Ich beginne mit der Beschreibung derjenigen Versuche zur Darstellung von Nitronaphtoësäure in grösserem Maasstabe, bei welchen ich von einer Isolirung der einzelnen entstehenden Isomere noch abgesehen hatte. Dieselben mögen als vorläufige Versuche betrachtet werden.

Zuvor möchte ich jedoch an dieser Stelle mit einigen Worten der Arbeiten gedenken, welche diesen Gegenstand schon früher behandelt hatten. Die ersten Angaben rühren von Küchenmeister[2]) her und erschienen im Jahre 1870. Derselbe hatte durch Nitriren von α-Naphtoësäure eine Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmp. 194° C. und aus β-Naphtoësäure eine solche vom Schmp. 228° C. erhalten und dieselben eingehend beschrieben. Die Darstellung einer Mononitro-β-naphtoësäure beschreibt ferner von Rakowsky,[3]) ohne jedoch über deren Schmelzpunkt oder sonstige Eigenschaften irgend welche Mittheilung zu machen. Von meinen eigenen früheren Versuchen[4]) möge Erwähnung finden, dass eine Mononitronaphtoësäure, welche ich durch Nitriren von ziemlich reiner β-Naphtoësäure erhalten hatte, bei 230° C. schmolz und auch sonst der von Küchenmeister beschriebenen Säure ähnliche Eigenschaften besass. Eingehendere Untersuchungen veröffent-

---

[1]) Siehe die vorläufigen Notizen Berl. Ber. (1881) XIV 1061; (1882) XV 1125.

[2]) Jahresber. 1870, 704; Berl. Ber. (1870) III 739; Bull. soc. chim. [2] 14, 413.

[3]) Berl. Ber. (1872) V, 1020.

[4]) Loc. cit. pag. 19.

lichte endlich Ekstrand[1]) im Jahre 1879. Dieser Forscher hatte aus α- und β-Naphtoësäure durch Nitriren je zwei isomere Mononitronaphtoësäuren erhalten und dieselben, soweit dies wegen des geringen ihm zu Gebote stehenden Materiales möglich war, eingehenderem Studium unterzogen. Er machte Angaben über die Schmelzpunkte der Säuren, sowie der daraus daraus dargestellten Aethyläther, führte Elementaranalysen von Säuren und Aethyläthern, sodann auch Metall- und Löslichkeitsbestimmungen der Kalksalze aus.

Nach diesem kurzen Ueberblicke gehe ich nun zur Beschreibung meiner neuerdings unternommenen Untersuchungen über.

Da zu Beginn dieser vorläufigen Arbeiten meine erste Aufgabe dieselbe war wie bei der früheren Arbeit, so konnte ich die dort gemachten Erfahrungen sehr gut verwerthen. Indess schien mir bald auch mein früheres Verfahren noch zu umständlich und zeitraubend, insbesondere aber die Verseifung des Nitriles noch sehr der Verbesserung fähig zu sein, so dass ich ein ganz besonderes Augenmerk auf die Möglichkeit von Vereinfachungen dieser Operation richtete.

Ja sogar schon in dem Verfahren zur Darstellung des Nitriles, welches zuerst genau nach der früher[2]) beschriebenen Methode gewonnen worden war, wurden bald, veranlasst durch die grosse Quantität des zu verarbeitenden Materiales,[3]) einige Veränderungen vorgenommen, welche ich nicht unerwähnt lassen darf.

Genau nach den Angaben von Merz[4]) wurde Naphtalin in Naphtalinmonosulfosäure übergeführt, das in be-

---

[1]) Berl. Berl. (1879) XII. 1393.

[2]) Loc. cit. pag. 16 ff.

[3]) Es wurden 5 Kgr. Naphtalin in Arbeit genommen.

[4]) Berl. Ber. (1870) III. 195 u. 710; Zeitschrift f. Ch. N. F. IV. 34 und N. F. VI. 396.

kannter Weise aus der Sulfosäure hergestellte Natriumsalz aber in vollkommen trockenem Zustande und staubfeiner Vertheilung mit völlig entwässertem gelbem Blutlaugensalz zu gleichen Theilen innig gemengt und aus flachen Kupferretorten bei möglichst niedriger Temperatur der Destillation unterworfen.

Bei Anwendung dieser Retorten, welche mit je circa 20 Grm. des Gemisches beschickt werden konnten, wurde eine den früheren Versuchen gegenüber recht zufriedenstellende Ausbeute gewonnen, was wohl hauptsächlich auf deren zweckmässige Form zurückzuführen sein dürfte. Einmal nämlich konnte die Substanz auf dem sehr flachen Boden derselben in sehr dünner Schicht ausgebreitet werden, so dass Verlusten wegen ungenügender Wärmeleitung im Innern des Destillationssatzes in hohem Maasse vorgebeugt wurde, dann wurde durch ein kurzes, zweckmässig angebrachtes Abzugsrohr auch dem weiteren (früher stets constatirten) Uebelstande wirksam gesteuert, welcher darin bestanden hatte, dass die abziehenden Dämpfe entstandenen Nitriles beim Passiren langer Strecken glühender Gefässwandungen theilweise wieder eine Rückbildung zu Naphtalin erfahren hatten. Vollständig allerdings konnte auch hier die Naphtalinbildung nicht vermieden werden.

Das rohe Nitril, welches sich theilweise schon in dem das Abzugsrohr der Retorte mit der Vorlage verbindenden weiteren Glasrohre verflüssigt hatte, sammelte sich in der Vorlage als mehr oder weniger gelb gefärbte, halbfeste Masse. Es wurde in bekannter Weise durch Waschen mit Wasser und Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, getrocknet und für sich destillirt. Nach einmaliger Destillation stellte die Hauptmasse ein hellgelbes Oel dar, dessen Siedepunkt zwischen 280—290° C. lag. Dieses wurde weiter verarbeitet, höher siedende, bald fest werdende Antheile wurden einstweilen zur Seite gestellt.

Zur Verseifung des Nitriles hatte ich mich, angeregt durch Angaben von Merz und Mühlhäusser,[1]) früher mit Vortheil concentrirter Salzsäure bedient, indem

[1]) Jahresber. 1869, 481; Zeitschr. f. Chem. 1869, 71.

ich das Nitril mit einem Ueberschusse an genannter Säure in Röhren einschloss, welche dann mehrere Stunden lang auf eine höhere Temperatur erhitzt wurden. Allein so vortheilhaft diese Methode sich zur Ueberführung kleinerer Quantitäten auch erwiess, so musste von der Anwendung derselben für so grosse Mengen, wie ich sie jetzt verarbeiten wollte, doch abgesehen werden, da dieselbe eine einzelne Röhre mit nur etwa 2 Grm. Nitril zu beschicken erlaubte.

Den Uebelständen aber, welche sich bei der Anwendung von Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung sowohl nach früheren Angaben,[1]) als auch nach meinen eigenen Erfahrungen ergaben, und welchen Hausamann[2]) durch Anwendung von Amylalkohl als Lösungsmittel für das Kaliumhydroxyd zu begegnen versucht hatte, dürfte meiner Ansicht nach nur bei Anwendung eines Digestors, wie ihn Merz und Mühlhäuser mit Vortheil angewendet hatten, wirksam gesteuert werden. Da mir ein solcher jedoch nicht zur Verfügung stand, wurde von der Anwendung von Aetzalkalien ganz abgesehen, dagegen Versuche in Angriff genommen, eine Verseifung bei Anwendung von starken Mineralsäuren unter gewöhnlichem Drucke zu bewerkstelligen.

Während nun bis jetzt bei den Verseifungen von Naphtonitril durch Säuren ausschliesslich mit Salzsäure und Schwefelsäure operirt worden war, Salpetersäure aber jedenfalls desshalb keine Anwendung gefunden hatte, weil man mit Recht eine gleichzeitig nitrirende Wirkung derselben befürchtete, so wurde für mich, da ich ja schliesslich doch nitriren wollte, diese Voraussetzung gerade ein Grund mehr, die Wirkung dieser Säure auf mein Nitril

[1]) A. W. Hofmann, Ber. d. Berl. Academie, November 1866; Ann. Chem. Ph. 142, 127; J. f. pr. Ch. 104, 65. — Merz & Mühlhäuser, Loc. cit. pag. 712. — Küchenmeister, Berl. Ber. (1870) III. 739.

[2]) Berl. Berl. (1876) IX. 1514.

zu studieren. Denn wirkt diese Säure wirklich in der Weise nach zwei Richtungen, dann war ja meine Absicht, den umständlichen Weg von Naphtalin bis zu Nitronaphtoësäure zu kürzen, damit erreicht, indem zwei seither getrennt auszuführende Operationen, die Verseifung und Nitrirung, durch eine einzige Reaction zur Ausführung kamen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche bestätigten diese Voraussetzungen in hohem Maasse.

Dieselben wurden damit begonnen, dass ich 20 Grm. des Nitriles in ein kaltes Gemisch von concentrirter und gelber rauchender Salpetersäure eintrug und das Ganze in einem Glaskölbchen auf dem Luftbade erhitzte.

Dabei wurde Folgendes beobachtet: das Nitril löste sich in der Kälte und auch bei schwachem Erwärmen nicht, sondern schwamm oben auf, färbte sich indess bald intensiv violet. Diese Färbung verschwand in dem Maasse als sich das Oel beim beginnenden Kochen des Säuregemisches zu lösen anfieng, wobei sich nun die Säure dunkelroth färbte und dicke Wolken von Untersalpetersäure ausstiess. War die Reaction erst einmal eingeleitet, dann verlief dieselbe sehr rasch und heftig. Bei fortgesetztem Kochen liess die Entwicklung der rothen Dämpfe bald vollständig nach, die nunmehr homogen gewordene Flüssigkeit nahm eine schwefelgelbe Farbe an.

Jetzt wurde unterbrochen und der Kolbeninhalt unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen, welches sofort einen flockigen, schwefelgelben Körper ausschied. Nach mehrstündigem Stehen wurde dieser ausgeschiedene Körper durch Filtriren und Auswaschen von der noch schwach gelbgefärbten Mutterlauge getrennt und bei 100° C. getrocknet. Er stellte dann ein ungemein leichtes, sehr elektrisches, schwefelgelb gefärbtes Pulver dar.

Dasselbe löste sich in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol und sublimirte unter theilweiser Verkohlung in hübschen, schwachgelb gefärbten Nädelchen. Beim Erwärmen

mit kohlensauren Alkalien gieng ein Theil der Substanz unter Kohlensäureentwicklung in Lösung, ein anderer Theil blieb auch bei wiederholter Behandlung unverändert.

Aus dieser intensiv rothgefärbten Lösung schieden verdünnte Mineralsäuren einen Körper (A) in hellgelben bis weissen Flocken aus. Damit war die Anwesenheit einer Säure constatirt. Durch Filtriren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° C. wurde dieselbe gewonnen, aus Benzol umkrystallisirt und schliesslich der Sublimation unterworfen. Das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse waren noch dieselben wie vor der Behandlung mit kohlensaurem Kalium; ein constanter Schmelzpunkt konnte nicht erhalten werden, doch lag derselbe meist wenig über 200° C. Eine Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung lieferten Zahlen, welche sehr gut mit den für Mononitronaphtoësäure berechneten übereinstimmten:

0,5370 Grm. Substanz lieferten 1,2025 Grm. CO_2, entsprechend 0,3279 Grm. und 61,06% C, sowie 0,1636 Grm. H_2O, entsprechend 0,0181 Grm. und 3,38% H.

0,2514 Grm. Säure gaben 13,4^{cc} N bei 750^{mm} und 11° C, entsprechend 0,0157 Grm. und 6,26% N.

Berechnet für $C_{10}H_6NO_2CO_2H$:			Gefunden:
C_{11}	132	60,82	61,06
H_7	7	3,22	3,36
N	14	6,45	6,26
O_4	64	—	—
	217.		

Die Reaction war also wirklich (wenigstens theilweise) in dem erwarteten Sinne verlaufen. Während ich daher noch mit der Reinigung und Untersuchung des in kohlensauren Alkalien ungelöst gebliebenen Körpers (B) beschäftigt war, wurden auch neue Portionen von Nitril

in Arbeit genommen, um zu versuchen, durch Abänderungen der Versuchsbedingungen die Ausbeute an neuer Säure zu erhöhen.

Und zwar wurde zunächst untersucht, von welchem Einflusse auf den Verlauf der Reaction es sein würde, wenn man, unter Beibehaltung der zuerst angewandten Concentrationsverhältnisse der Säure einerseits, sowie der Mengenverhältnisse von Nitril und Säure anderseits, nur in der Dauer der Einwirkung eine Veränderung vornehmen würde.

Während demnach bei dem ersten Versuche die Reaction nach dem Verschwinden der rothen Dämpfe von Untersalpetersäure unterbrochen worden war, sollte bei einem zweiten Versuche das Verschwinden dieser Dämpfe gar nicht erst abgewartet, sondern das Reactionsproduct sofort nach dem Erlahmen der ersten heftigen Einwirkung in Wasser gegossen werden; bei einem dritten Versuche endlich wollte ich auch nach dem Hellwerden der Lösung noch längere Zeit hindurch weiter erhitzen. Schon diese beiden nächsten Versuche, welche im Uebrigen ganz in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurden, ergaben recht zufriedenstellende Resultate. Der zweite Versuch lieferte nämlich die beiden aus dem Reactionsproducte zunächst isolirbaren Körper A und B nahezu in dem gleichen Verhältnisse wie der erste Versuch. Ganz anders aber der dritte, da hier die Menge der erhaltenen Säure (A) diejenige des indifferenten Körpers (B) um ein ganz Bedeutendes überwog. Ja bei einem vierten Versuche, bei welchem das Kochen nach der ersten Einwirkung noch circa 6 Stunden lang fortgesetzt worden war, übertraf die Menge entstandener Säure (A) diejenige des Körpers B so sehr, dass zwischen diesen beiden Körpern jetzt nahezu das umgekehrte Verhältniss bestand, wie in Versuch 1 und 2.

Es wurden erhalten aus 20 Grm. Nitril bei

	Gramm	
Versuch No.	A (Säure)	B (Nitronitril)
2	2	18
4	16	2,5.

Diese wenigen Versuche aber gestatteten in Folge der Prägnanz ihrer Resultate schon, Schlüsse zu ziehen über die Art und Weise des Verlaufes, über den Mechanismus der interessanten Reaction. Unzweifelhaft war der Vorgang ein derartiger, dass bei dem ersten stürmischen Eintritte der Reaction unter Entwicklung von Untersalpetersäure zunächst ein indifferenter Körper entstand, aus welchem dann erst durch eine weitere mehr allmälig vor sich gehende Einwirkung die analysirte Nitrosäure hervorgieng. Damit war aber auch schon fast mit Sicherheit die Natur des zuerst entstandenen Zwischenproduktes (B) festgestellt. Dasselbe musste, worauf schon die Entwicklung von Untersalpetersäure hinwiess, das Mononitroprodukt des zur Verwendung gebrachten Naphtonitriles sein, was durch die sogleich zu beschreibenden Resultate seiner Untersuchung in vollem Maasse bestätigt werden konnte.

Damit war aber der ganze Verlauf der Einwirkung klargestellt.

Die Versuche hatten das interessante Ergebniss geliefert, dass ein Gemisch von concentrirter und rauchender Salpetersäure auf Naphtonitril in der Weise einwirkt, dass zuerst Nitrirung stattfindet, und erst nach Beendigung dieser Reaction die Ueberführung in die entsprechende Säure beginnt, dass ferner der Verlauf dieser beiden Einwirkungen in einer so deutlich wahrnehmbaren zeitlichen Aufeinanderfolge stattfindet, dass man es vollständig in der Hand hat, nur die erste oder aber beide Phasen der Reaction sich vollziehen zu lassen. Mit anderen Worten, dass man je nach Bedarf Mononitronaphtonitril oder Mononitronaphtoësäure durch diese Reaction sich bilden lassen kann.

Waren diese Versuche nun ursprünglich darauf gerichtet gewesen, ausschliesslich das Letztere zu erzielen, so wurde im weiteren Verfolge dieser Arbeit im Gegentheile die Reaction stets so geleitet, dass nur die erste Phase der Reaction sich vollziehen konnte, dass also Mononitronaphtonitril entstand. Und zwar aus folgenden Gründen: Wie schon oben angedeutet worden war, zeigte die bei diesen Versuchen erhaltene Mononitronaphtoësäure auch nach wiederholtem Umkrystallisiren und Sublimiren keinen constanten Schmelzpunkt, es war also keine einheitliche Substanz, sondern wie vorausgesehen werden konnte, ein Gemisch isomerer Säuren entstanden, dessen Trennung nach den von Ekstrand mitgetheilten Erfahrungen nicht gerade einladend war. Trotzdem dieser Forscher nämlich α- und β-Naphtoësäure getrennt nitrirt hatte, war es demselben doch nur nach den grössten Opfern an Mühe, Zeit und Material möglich gewesen, eine Trennung der entstandenen isomeren Nitrosäuren zu erzielen. Es scheinen demselben in Folge dessen, zumal von einer derselben, zu einer vollständigen Reindarstellung ungenügende Mengen vorgelegen zu haben.

Dagegen schienen die auf beschriebene Weise von mir erhaltenen Mononitronaphtonitrile nach den Ergebnissen einiger vorläufiger Versuche einer Trennung in viel leichterem Maasse zugänglich zu sein, und mussten ausserdem, wenn dieselben nach gelungener Isolirung einzeln in die entsprechenden Säuren übergeführt wurden, eine fast absolute Sicherheit für die Reinheit dieser letzteren gewähren.

Die erwähnten vorläufigen Untersuchungen des in kohlensauren Alkalien ungelöst bleibenden Theiles des Reactionsproductes (B) hatten aber folgende Resultate geliefert:

Die Stickstoffbestimmung nach der verbesserten Zulkowsky'schen Methode bewiess, dass — und zwar ausschliesslich — Mononitronaphtonitril vorlag:

0,7240 Grm. Substanz lieferten 86,5cc N bei 742mm und 16° C, entsprechend 0,0983 Grm. und 15,58% N.

Berechnet für $C_{10}H_6NO_2CN$:	Gefunden:
N_2 14,14	13,58.

Durch wiederholtes fractionsweises Ausziehen mit Aether und Krystallisirenlassen der einzelnen so erhaltenen Aetherauszüge konnte bald ein in diesem Lösungsmittel schwer löslicher Körper erhalten werden, der einen constanten Schmp. bei 205° C. zeigte, und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Glasrohre eine Säure lieferte, deren Schmelzpunkt ebenfalls constant bei 238° C. lag. Diese Säure war nach den Analysen, welche später aufgeführt werden sollen, Mononitronaphtoësäure, nach Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften unzweifelhaft identisch mit der von Ekstrand als Mononitro-α-naphtoësäure No. 2 mit einem bei 233° C. liegenden Schmelzpunkt beschriebenen Säure.

Aber auch aus den in Aether leichter löslichen Parthieen schienen sich durch weiteres Fractioniren noch weitere Isomere nicht allzu schwierig abscheiden lassen zu wollen. So wurde unter Anderem ein aus Eisessig in schönen, gelblich grünen Prismen krystallisirender Körper isolirt, dessen Schmelzpunkt gegen 150° C. lag, während grössere Parthien des Gemisches, sich ebenfalls durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnend, Schmelzpunkte zeigten, welche wenig über 100° C. lagen.

Dazu kam schliesslich noch der Umstand, dass von diesen zur Untersuchung sehr einladenden Körpern, von denen ja gleichfalls 14 Isomere möglich sind, bis jetzt nur ein einziger eingehender untersucht resp. beschrieben war,[1]) um mich endgültig zu bestimmen, diese sowohl

[1]) Welkow, Berl. Ber. (1869) II. 407.

charakterisirten Verbindungen zum Ausgangsmaterial für die getrennte Darstellung isomerer Mononitronaphtoësäuren zu machen.

Getrennte Darstellung isomerer Mononitronaphtoësäuren.

1) Darstellung der beiden isomeren Naphtonitrile.

Für die getrennte Darstellung von Körpern, welche eine so grosse Anzahl möglicher Isomeriefälle zeigen, musste es geboten erscheinen, schon eine Trennung der beiden Reihen isomerer Zwischenproducte vorzunehmen und jedes derselben für sich allein weiter zu verarbeiten.

In Folge dieser Ueberlegung begann ich eine getrennte Darstellung der beiden isomeren Naphtonitrile. Zu diesem Zwecke konnte man nach zwei Methoden verfahren, indem man entweder schon die beiden Sulfosäuren des Naphtalins, wie sie durch Auflösen von Naphtalin in Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten werden trennte, oder aber erst das Gemisch der beiden daraus gewonnenen Nitrile einer Trennung unterzog. Beide Trennungsarten waren schon früher ausgeführt worden, die erstere durch Merz,[1]) die letztere, auf der verschiedenen Löslichkeit der Nitrile in Weingeist beruhende, durch Welkow.[2]) Ich entschloss mich zur Anwendung der ersteren. Die ganze Masse der sulfosauren Barytsalze, welche für die vorläufigen Versuche aus 5 Kgr. Naphtalin dargestellt und grösstentheils noch nicht weiter verarbeitet worden waren, wurden nach den Merz'schen Angaben durch

[1]) Berl. Ber. (1870) III. 710.

[2]) Loc. cit.

fractionsweise Krystallisation aus Wasser getrennt. Es wurde daraus, wie nach der Gewinnungsmethode erwartet werden musste, in überwiegendem Masse die α-Modification erhalten.

Grössere Quantitäten (circa 8 Kgr.) β-naphtalinsulfosaures Natrium konnte ich von verschiedenen Theerfarbenfabriken beziehen, welche dasselbe zur Zeit in enormen Quantitäten zur Herstellung des für die Farbstoffgewinnung so wichtig gewordenen β-Naphtols verwenden. Die getrennte Weiterbearbeitung dieser beiden isomeren Salze geschah wieder genau in der Weise, wie ich es eingangs für das Gemisch der beiden Isomere beschrieben habe, so dass ich nicht nöthig habe, darauf zurückzukommen.

Die beiden Nitrile besassen nach der Reinigung die von Merz u. Mühlhäusser[1]) angegebenen Eigenschaften.

Die Nitrirung derselben wurde genau nach dem neuen, ebenfalls eingehend von mir beschriebenen Verfahren vorgenommen. Dasselbe wurde durch die häufige Wiederholung nach verschiedenen Richtungen ergänzt und vervollständigt. Da sich ausserdem die beiden Nitrile bei der Nitrirung in mancher Hinsicht verschieden zeigten, werde ich deren Weiterverarbeitung von jetzt ab getrennt beschreiben, und beginne demnach mit der

2) Nitrirung von α-Naptonitril.

Da die Versuche, welche zur Auffindung der Reaction zwischen Salpetersäure und Naphtonitril geführt hatten, mit einem Materiale ausgeführt worden waren, welches wesentlich aus der α-Modification des Naphtonitriles bestanden hatte, so war zu erwarten, dass Versuche mit der reinen α-Verbindung von den früheren nicht erheblich abweichende Resultate liefern würden. In der That konnten die dort gemachten Versuchsbedingungen

[1]) Zeitschr. f. Chem. V. 70.

mit Vortheil auf die neuen Versuche übertragen werden, und, da es sich ja jetzt natürlich darum handelte, eine möglichst hohe Ausbeute an Nitronaphtonitrilen zu erzielen, die Bildung von Nitronaphtoësäuren dagegen thunlichst zu unterdrücken, speziell die Verhältnisse der früheren Versuche 1 u. 2 zur Anwendung gebracht werden. Indess begnügte ich mich in der Folge doch nicht damit, diese Bedingungen stets unverändert anzuwenden, sondern ich stellte noch weitere Versuche an, um zu ermitteln, ob sich nicht Verhältnisse auffinden liessen, welche noch bessere Ausbeuten an Nitronitrilen liefern würden. Sodann interessirte es mich in hohem Masse, zu erforschen, ob die zur Verwendung gelangende concentrirte Salpetersäure auch jetzt noch, d. h. bei Beschränkung der Reaction auf deren erste Phase von Bedeutung für den Verlauf derselben sei, oder ob dieselbe lediglich als Verdünnungsmittel für die rauchende Säure diene.

Um darüber Aufschluss zu bekommen wurde zunächst ein Versuch angestellt, bei dem nur rauchende Salpetersäure (ohne Zusatz von concentrirter) zur Anwendung kam.

20 Grm. Nitril wurden mit 25^{cc} rauchender Säure vom sp. Gew. 1,48 gekocht bis zur Lösung des Nitriles. Das Reactionsproduct bestand aus 1 Grm. Nitrosäure und 16 Grm. Nitronitril. Das Resultat entsprach demnach nahezu demjenigen, welches bei Versuchen erzielt worden war, welche unter Zusatz von concentrirter Säure ausgeführt worden war.

Die Bildung geringer Quantitäten von Nitrosäure konnte auch bei diesem Versuche nicht vermieden werden, die Ausbeute an Nitronitril war jedoch etwas geringer wie bei jenen.

Die Anwesenheit der concentrirten Salpeteräure schien demnach jedenfalls nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf der Reaction zu haben. Von grossem Interesse musste es aber nach diesen Versuchen sein, zu

untersuchen, ob diese Säure durch andere Verdünnungsmittel ersetzt werden könnte oder nicht.

Ueber die Versuche, welche angestellt wurden, um diese Frage zu beantworten, will ich nur erwähnen, dass bei Anwendung von Eisessig an Stelle von concentrirter Salpetersäure die Bildung von Nitrosäure zwar fast vollständig unterblieb, dass aber auch die Ausbeute an Nitronitril eine äusserst geringe war. 20 Grm. Nitril, in 100cc Eisessig gelöst, wurden mit 50cc rauchender Salpetersäure vom sp. Gew. 1,48 am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis durchaus kein Entweichen von rothen Dämpfen mehr beobachtet werden konnte. Die Ausbeute an Nitronitril betrug 5,5 Grm.

Gar keine Einwirkung endlich fand statt, auch nicht nach mehrstündigem Kochen, als man ein Gemisch von 50cc rauchender Salpetersäure und 200cc Wasser auf das Nitril einwirken liess.

Demnach ergaben diese Versuche, um es kurz zusammenzufassen, Folgendes:

1) Der Verlauf der ersten Phase der bekannten Reaction bleibt im Wesentlichen derselbe, ob rauchende Salpetersäure allein oder gemischt mit concentrirter Säure zur Anwendung gelangt;

2) die concentrirte Salpetersäure wirkt dabei nicht nur als Verdünnungsmittel, sondern unterstützt offenbar die Wirkung der rauchenden Säure, da bei Anwendung derselben die Ausbeute an Nitronitril stets eine verhältnissmässig grössere ist, und da dieselbe nicht durch andere Verdünnungsmittel wie Eisessig und Wasser ersetzt werden kann.

Nach den Resultaten dieser letzten Versuche hatte ich keine Veranlassung mehr nach anderweitigen Versuchsbedingungen zu suchen, und blieb daher für die Nitrirung des weiteren Materiales bei den zuerst beobachteten Bedingungen. Es wurden also jeweils 20 Grm. Nitril mit

einem Gemische von 200^{cc} Salpetersäure vom sp. Gew. 1,3 und 50^{cc} gelber rauchender Salpetersäure vom sp. Gew. 1,48 auf dem Luftbade erhitzt bis zu einem Zeitpunkte, der dadurch gegeben ist, dass das als Oel obenauf schwimmende Nitril sich vollständig gelöst hat, und gleichzeitig die heftige Reaction zu erlahmen beginnt. Es ist von einigem Einflusse auf die zu erzielende Ausbeute, ob man diesen Punkt genau getroffen hat. Nach einiger Uebung ist dies nicht schwierig, und erhält man dann bis zu 20 Grm. Nitronitril, während die Ausbeute an Nitrosäure selten 1 Grm. beträgt.

Nach der Trennung von der Nitrosäure durch wiederholtes Auskochen mit kohlensaurem Alkali und Auswaschen mit Wasser und nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume stellten die auf diese Weise erhaltenen Mononitro-α-naphtonitrile ein gelbes, ungemein leichtes, amorphes Pulver dar, das im Aussehen kaum von dem Gemische der isomeren Mononitro-α-naphtoësäuren zu unterscheiden ist.

3) Trennung isomerer Mononitro-α-naphtonitrile.

Aus dem Gemische isomerer Mononitro-α-naphtonitrile konnte durch Behandeln mit Aether zunächst der in diesem Lösungsmittel schwer lösliche Körper erhalten werden, welcher einen constanten Schmp. bei 205° C. zeigte und demgemäss als einheitlicher Körper zu betrachten war. Seine Isolirung, der schon oben Erwähnung geschah, weil dieselbe von Wichtigkeit für den weiteren Verlauf dieser Arbeit geworden war, wurde in der Weise vorgenommen, dass die trockene Masse mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen Aether's so lange ausgezogen wurde, bis kein Rückstand mehr blieb. Die auf diese Weise erhaltenen, einzeln gesammelten Aetherauszüge wurden zum Verdunsten gebracht. Von den sich dabei

mehr oder weniger deutlich krystallinisch ausscheidenden Körpern wurde jeweils der Schmp. bestimmt. Die ersten sehr leicht löslichen Fractionen schmolzen bei Temperaturen, welche sehr nahe bei 100° C. lagen. Bei den schwerer löslichen Fractionen stieg auch der Schmp. ziemlich constant, so dass nahezu jede weitere Fraction wieder einen höheren Schmp. zeigte, bis letzterer endlich für die letzten sehr schwer löslichen Parthieen bei 205° C. constant blieb. Durch Vereinigung von solchen Fractionen, deren Schmp. nicht sehr differirten, und Wiederholung der Extraction mit Aether wurden nach und nach auch aus den niedriger schmelzenden Fractionen noch ziemlich erhebliche Quantitäten dieses schwer löslichen Isomeren gewonnen. Es stellte sich bald heraus, dass derselbe den Hauptbestandtheil des Isomerengemisches repräsentirte.

Mononitro-α-naphtonitril vom Schmp. 205° C.

Dasselbe krystallisirt aus Aether in feinen, weissen Nädelchen, welche meist baumartig zusammengesetzte Aggregate bilden, und getrocknet eine sich äusserst weich anfühlende wollige Masse darstellen. In Schwefelkohlenstoff und Petroläther ist der Körper bedeutend leichter löslich und krystallisirt daraus in ähnlicher Weise wie aus Aether. Weingeist und Eisessig lösen denselben wenigstens beim Erwärmen in ziemlich reichlichem Masse, und scheiden denselben beim Erkalten der Lösung in meist concentrisch gruppirten Nädelchen ab. Aus einer in der Wärme gesättigten weingeistigen Lösung scheidet er sich beim Erkalten als eine aus äusserst feinen Nädelchen bestehende, fest zusammenhängende gallertartige Masse ab. Sehr leicht löslich ist die Substanz in Benzol und Chloroform, während siedendes Wasser nur Spuren derselben aufnimmt.

Kohlensaure Alkalien lassen den Körper auch beim Kochen unverändert, ätzende Alkalien lösen Spuren desselben beim Kochen, welche sich beim Erkalten wieder unverändert abscheiden, bei andauerndem Kochen am Rückflusskühler löst er sich unter Ammoniakentwicklung, indem er in das Kaliumsalz der entsprechenden Carbonsäure übergeht. Auch in kochender Salzsäure ist derselbe, wenn auch schwierig, etwas löslich und scheidet sich daraus wieder krystallinisch ab. Beim Erhitzen mit concentrirter Säure im Einschmelzrohre auf höhere Temperatur geht derselbe glatt in die Carbonsäure über.

Durch Sublimation wird derselbe in sehr schönen, citronengelben Krystallflittern, welche die Gestalt von Kielfedern besitzen, erhalten.

Die Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung bestätigten die Formel $C_{10}H_6NO_2CN$.

0,5326 Grm. Substanz lieferten 1,3038 Grm. CO_2 entspr. 0,3555 Grm. C, sowie 0,1538 Grm. H_2O entspr. 0,0170 Grm. H.

0,3284 Grm. Substanz lieferten 38,4^{cc} N bei 737^{mm} und 10° C. entspr. 0,0444 Grm. und 13,54% N.

0,4951 Grm. Substanz lieferten 62,0^{cc} N bei 734^{mm} und 18° C. entspr. 0,0689 Grm. und 13,92% N.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{11}	132	66,66%	66,74%
H_6	6	3,03%	3,20%
N_2	28	14,14%	13,54 — 13,92%
O_2	32	—	— —
	198.		

Zur Verbrennung ist zu bemerken, dass der Körper nur sehr schwierig verbrennt. Die letzten Spuren ausgeschiedenen Kohlenstoff's verschwinden erst im lebhaften Sauerstoffstrome.

Als nach der (wie es wenigstens den Anschein hatte) vollständigen Entfernung dieses Körpers aus dem Isomerengemische durch noch öfters wiederholtes Ausziehen mit Aether keine weitere Trennung der einzelnen Componenten mehr erzielt werden konnte, indem die erhaltenen Schmpe. anstatt zu einigen wenigen zusammenzurücken, sich immer mehr auf der ganzen Thermometerskala ausbreiteten, wurde zu Versuchen mit anderen Lösungsmitteln geschritten.

In Weingeist lösten sich die einzelnen, sehr verschiedene Schmelzpunkte zeigenden Parthieen beim Erwärmen ziemlich reichlich und schieden sich beim Erkalten daraus meist in sehr schön ausgebildeten, goldglänzenden Nadeln ab, welche nunmehr Schmelzpunkte besassen, die nicht sehr weit auseinander lagen, so dass man versucht sein konnte zu glauben, es läge eine einheitliche, nur durch Spuren fremder Körper verunreinigte Substanz vor. Ja diese Ansicht schien eine Stütze in dem Verhalten der Körper gegen Eisessig zu finden.

Auch aus diesem Lösungsmittel nämlich erhielt man schöne, goldgelbe, deutlich ausgebildete Prismen von oft bedeutender Grösse und concentrischer Gruppirung, deren Schmelzpunkte nur um wenige Grade, sowohl unter sich als auch von denjenigen, der aus Alkohol erhaltenen Nadeln differirten.

Ein Versuch mit Petroläther dagegen stellte sofort das irrthümliche dieser Annahme klar vor Augen, warf zugleich aber auch ein eigenthümliches Licht auf die hier obwaltenden merkwürdigen Beziehungen zwischen Löslichkeit und Schmelzpunkt der vorliegenden Isomere. Als man nämlich etwas der aus Alkohol krystallisirten Nadeln vom Schmp. 105 — 106° C. mit Petroläther kochte, so schieden sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten krystallinische Flocken aus, deren Schmelzpunkt nach dem Trocknen als bei 148—149° C. liegend gefun-

den wurde. Es musste demnach in den bei 105—106° C. schmelzenden, sowohl charakterisirten Parthieen noch ein Körper enthalten sein, dessen Schmp. gegen 150° C. lag.

Sofort wurde dazu geschritten, diesen Körper unter Benützung seiner Schwerlöslichkeit in Petroläther zu isoliren, und dazu folgendermassen verfahren:

Man kochte grössere Parthieen (meist gegen 20 Grm.) der bei nahezu gleicher Temperatur schmelzenden Körper, wie dieselben aus Alkohol oder Eisessig erhalten worden waren, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen auf dem Luftbade mit einer zur sofortigen vollständigen Lösung weitaus ungenügenden Menge Petroläther's bis das Lösungsmittel gesättigt schien. Sobald nach Entfernung der Gasflamme der Petroläther nicht mehr kochte, und der ungelöst gebliebene Rückstand sich vollständig zu Boden gesetzt hatte, wurde die überstehende klare, goldgelb gefärbte Lösung noch heiss in flache Krystallisirgefässe gegossen. Letztere bedeckte man sofort mit einer passenden Glasplatte und liess ruhig erkalten. Der im Kölbchen verbleibende Rückstand dagegen wurde mit neuen Mengen Petroläther's gekocht, die Lösung in ein zweites Gefäss abgegossen, und diese Operation wiederholt, bis kein oder nur ein unbedeutender, in Petroläther überhaupt unlöslicher Rückstand blieb. Aus den auf diese Weise erhaltenen, auf die einzelnen Krystallisirgefässe vertheilten Fractionen schieden sich beim Erkalten die gelösten Parthieen nun grösstentheils in meist deutlichen Nadeln ab, geringe Quantitäten derselben blieben in der Mutterlauge gelöst. Das Ausgeschiedene wurde getrocknet, um den Schmelzpunkt zu bestimmen, und aus den Mutterlaugen der Petroläther, um denselben wieder verwenden zu können, bis auf einen kleinen Rest abdestillirt. Aus den auf diese Weise sehr eingeengten Mutterlaugen schieden sich beim Erkalten nochmals krystallinische Flocken ab, deren Schmelzpunkt gleichfalls bestimmt wurde.

Die Schmelzpunkte beider Krystallisationen einer solchen Extraction wurden notirt. Mit einem kleinen Theile der auf diese Weise erhaltenen Fractionen stellte ich, da deren Schmelzpunkte auch jetzt noch sehr verschieden waren, Versuche an, daraus durch Wiederholung des Verfahrens Körper von gemeinsamen Schmelzpunkte zu erhalten. Zu dem Zwecke wurden mehrere der zuerst erzielten Fractionen, welche Schmelzpunkte besassen, die nicht sehr weit auseinanderlagen, vereinigt, um dieselben gemeinsam dem beschriebenen Verfahren aufs Neue zu unterwerfen. Allein bald schon stellte sich heraus, dass auf diese Weise keine weitere Trennung erreicht wurde, da die Schmelzpunkte nahezu die gleichen blieben, wie oft man auch die Operation wiederholen mochte, wie sorgfältig man die zu vereinigenden Fractionen ausgesucht haben mochte.

Ein erfreulicheres Resultat konnte erst dann erzielt werden, als man anfing, sich bei der Auswahl dieser Fractionen nicht mehr allein leiten zu lassen von der Aehnlichkeit der Schmelzpunkte, sondern auch Rücksicht zu nehmen auf den verschiedenen Grad von Löslichkeit, wie derselbe in der Aufeinanderfolge des Entstehens der ursprünglichen Fractionen zum Ausdrucke gelangte. Bei einer tabellarischen Zusammenstellung der notirten Schmelzpunkte dieser Fractionen in Reihen nach der Aufeinanderfolge ihrer Gewinnung zeigte sich nämlich die, wenn auch früher schon beiläufig bemerkte, so doch jetzt erst in ihrer regelmässigen Wiederkehr in die Augen springende, eigenthümliche Erscheinung, dass in einer und derselben Reihe nahezu gleiche Schmelzpunkte zweimal vorkommen, einmal zu Beginn, dann gegen das Ende derselben. Ja es war in diesen Reihen stets mehr oder weniger deutlich ein regelmässiges Abnehmen (Fallen) und darauffolgendes Zunehmen (Steigen) der Schmelzpunkte zu beobachten.

Ich sehe mich veranlasst, um diese für die ganze

Arbeit so wichtig gewordenen Verhältnisse möglichst deutlich wiedergeben zu können, einige dieser tabellarischen Zusammenstellungen der Schmelzpunkte hier anzuführen.

In der Tabelle Seite 28 enthält die mit I bezeichnete Reihe die Schmelzpunkte der 1. und 2. Krystallisation derjenigen Fractionen, welche aus bei 102 — 106° C. schmelzenden Körpern hergestellt wurden, die mit II bezeichnete Schmelzpunkte von Fractionen, welche aus bei 80 — 100° C., die mit III bezeichneten Schmelzpunkte von Fractionen, welche aus bei 100—112° C. schmelzenden Körpern erhalten worden waren.

Aus diesen Reihen von Schmelzpunkten, von denen übrigens die II. und III. erst später erhalten wurden, so dass alle Schlüsse allein aus der I. Reihe gezogen wurden, ersieht man sofort, dass die Art der seitherigen Auswahl der gemeinsam weiter zu verarbeitenden Fractionen nach der Aehnlichkeit der Schmelzpunkte allein eine verfehlte sein musste, da dieselbe das soeben mühsam Getrennte wieder vereinigte.

Das schon besprochene Fallen und Steigen der Schmelzpunkte, sowie ganz besonders die auffallende Thatsache, dass aus der 2. Krystallisation thweilweise Körper erhalten werden konnten von bedeutend höherem Schmelzpunkt, wie derjenige der entsprechenden 1. Krystallisation, schien darauf hinzudeuten, dass das vorliegende Isomerengemisch entstanden zu denken wäre, entweder dadurch, dass ein in reinem Petroläther schwerer löslicher Körper von verhältnissmässig hohem Schmelzpunkte leicht aufgenommen wurde von einer Lösung eines in Petroläther leichter löslichen Körpers von niedrigerem Schmelzpunkte, oder dass von zwei Körpern von höherem Schmelzpunkte der eine leichter oder andere schwerer löslich in dem genannten Lösungsmittel wäre als ein dritter Körper von niedrigerem Schmelzpunkte.

Frakt.	I. Reihe. Krystallisation. 1.	2.	II. Reihe. Krystallisation. 1.	2.	III. Reihe. Krystallisation. 1.	2.
1.	108—109°	135—145°	120—123°	—	120—125°	105—108°
2.	105—106°	120—130°	110—118°	70°	110—120°	109—111°
3.	101—102°	108—110°	110—115°	75—90°	110—125°	110—120°
4.	100—120°	105—106°	110—113°	88—92°	110—125°	110—115°
5.	130—140°	102—106°	108—109°	88—96°	106—110°	110—123°
6.	140—145°	101—102°	107—109°	95—98°	105—107°	114—120°
7.	150°	110—120°	108—109°	100—105°	105—108°	115—123°
8.	150—153°	—	104—109°	100—109°	100—106°	115—125°
9.	150—155°	—	100—102°	100—106°	100—115°	105—115°
10.			100—123°	100—105°	110—125°	105—110°
11.			100—120°	—	115—130°	100—105°
12.			110—123°	—	130—135°	95—100°
13.			110—135°	98—102°	140—145°	120—125°
14.			125—133°	98—100°	145—149°	110—140°
15.			150—155°	—	150°	120—125°
16.			151—152°	—	151—152°	130—140°

Weitere Versuche lehrten, dass keine dieser beiden Annahmen vollständig zutreffend sein kann. Denn während z. B. nach der ersteren Anschauungsweise aus der 1. Krystallisation von Fraction 6 und der 2. Krystallisation von Fraction 1 der ersten Reihe derselbe Körper hätte erhalten werden müssen, so war diess durchaus nicht der Fall, vielmehr erhielt man aus Fraction 6 Krystallisation 1 bei fortgesetzter Extraction mit Petroläther den schwerlöslichen Körper vom Schmelzpunkte 152 bis 153° C. den schon Fraction 7, 8 und 9 derselben Reihe direkt geliefert hatten, während aus Fraction 1 Krystallisation 2 bei derselben Operation als am schwersten lösliche Parthie ein bei 120—130° C. schmelzenden Körper resultirte, aus welchem schliesslich durch Ausziehen mit Aether noch Antheile des in diesem Lösungsmittel schwer löslichen Körpers vom Schmelzpunkte 205° C. in nicht geringer Quantität isolirt werden konnten.

In der That zeigte schliesslich der weitere Verlauf dieser Untersuchungen, dass die ganze Schwierigkeit nur auf dem Vorhandensein dieses Körpers beruht hatte in Fractionen allerdings, in denen man denselben sowohl deren Schmelzpunkten als auch deren Löslichkeitsverhältnissen nach nicht mehr hatte vermuthen können. Nachdem endlich durch die Erkenntniss dieser Verhältnisse die Ursache der früheren Resultatlosigkeit der Trennungsversuche erkennbar geworden war, stand der Trennung der beiden bis jetzt als Individuen erkannten Körper kein Hinderniss mehr im Wege. Nichts destoweniger sollte sich diese Arbeit in der Folge zu einer ebenso mühsamen als zeitraubenden gestalten. Gelang es nämlich auch einerseits verhältnissmässig leicht, den bei 152—153° C. schmelzenden Körper vermöge seiner Schwerlöslichkeit in Petroläther aus den letzten Fractionen der Reihen zu gewinnen, so war andererseits die vollständige Entfernung des Körpers vom Schmelzpunkte 205° C. um so schwie-

riger. Derselbe besitzt in hohem Masse die, wie es scheint den sämmtlichen isomeren Mononitro-α-naphtonitrilen eigenthümliche Eigenschaft, in jedem beliebigen Verhältnisse miteinander zu meist sehr gut ausgebildeten Krystallen zusammen zu krystallisiren, ohne dass dadurch die Höhe des Schmelzpunktes merklich beeinflusst würde. Die natürliche Folge dieser Eigenschaft ist die, dass man Spuren des hochschmelzenden Körpers sogar in sehr niedrig schmelzenden Parthieen auffindet und entfernen muss, wenn man denselben schon vollständig eliminirt zu haben glaubte.

Natürlich wurde durch diesen Umstand auch die vollständige Abscheidung des Körpers vom Schmelzpunkt 152—153° C. sehr verzögert, da dieser in Aether verhältnissmässig leicht löslich ist, während das bei 205° C. schmelzende Isomere sich dagegen leichter in Petroläther löst, so dass ein nothwendig gewordener Rückgriff auf Aether als Trennungsmittel auf die Abscheidung dieses darin leichter löslichen Körpers äusserst hemmend einwirken musste.

Ich glaube die Umständlichkeit des dadurch nothwendig gewordenen Trennungsverfahrens nicht besser schildern zu können, als indem ich im Folgenden die Weiterverarbeitung einiger der in oben gegebenen Tabelle enthaltenen Fractionen genau wiedergebe.

Die Erfahrung hatte gelehrt, dass aus den Fractionen einer Reihe, bei welchen die Schmelzpunkte im Steigen sind, in vorwiegendem Masse der bei 152—153° schmelzende Körper erhalten wird; aus Reihe I, Fraction 5 und 6 Krystallisation 1 mussten demnach z. B. dieser Körper zu erhalten sein. Beide gemeinschaftlich mit Petroläther extrahirt lieferten zunächst eine neue Reihe von Fractionen, welche folgende Schmelzpunkte besassen:

Fraktion	Schmp.
1)	140—145°
2)	118—133°
3)	148—152°
4)	150—152°.

Da in dieser neuen Reihe der Schmelzpunkt der 1. Fraction, weil höher als der der folgenden Fraction liegend, nach den gemachten Erfahrungen auf einen noch ziemlich bedeutenden Gehalt an Substanz vom Schmp. 205° C. hindeutete, wurde diese Fraction nicht wie früher etwa mit Fraction 3 vereinigt, sondern für sich der weiteren Extraktion mit Aether unterworfen, wobei dann in der That nicht unerhebliche Quantitäten des fraglichen Körpers erhalten wurden. Die Fractionen 3 und 4 konnten vereinigt mit Petroläther ausgezogen werden, und lieferten schon bei der nächsten Extraction hauptsächlich den bei 152—153° C. schmelzenden Körper. Fraction 2 dagegen wurde zunächst zurückgestellt, um später gemeinschaftlich mit anderen Fractionen einem längeren Extractionsverfahren mit Aether und Petroläther unterzogen zu werden.

Aus den Schmelzpunkten der Fractionen 1 und 2, Krystallisation 2, Reihe I konnte mit einiger Sicherheit auf die Anwesenheit nicht unbeträchtlicher Mengen des bei 205° C. schmelzenden Körpers geschlossen werden; da jedoch auch geringe Quantitäten des bei 152 — 153° C. schmelzenden Isómeren vorhanden sein konnten, so extrahirte man die beiden Fractionen zunächst mit Petroläther. Man erhielt dadurch neue Fractionen mit folgenden Schmelzpunkten:

Fraction	Schmp.
1)	100—120°
2)	140—150°
3)	120—130°.

Dieselben bestätigten die gemachte Voraussetzung, da nicht die letzte also am schwersten lösliche Fraction den höchsten Schmelzpunkt besass, und die getrennte Weiterbehandlung, d. h. wiederholte Extraction mit Aether der 2. und 3. neuen Fraction hauptsächlich den gegen 205° C. schmelzenden Körper und nur sehr wenig des bei 152—153° C. schmelzenden Isomeren lieferte.

Diese Beispiele mögen genügen, um das über die Umständlichkeit des Trennungsverfahrens früher Gesagte zu bestätigen. Die beiden später zusammengestellten Reihen II und III, deren Schmelzpunkte durchschnittlich tiefer lagen als die der I. Reihe, lieferten theilweise noch prägnantere Fälle wie die angeführten, indess war dabei doch stets ein entschiedenes Zurücktreten im Gehalte an bei 205° C. schmelzender Substanz zu bemerken, wogegen

die letzten Fractionen der Reihen schon fast den reinen bei 152—153° C. schmelzenden Körper lieferten. Dadurch wurde die Trennung natürlich in hohem Grade erleichtert. Als Ursache dieses differenten Verhaltens dürfte der Umstand zu betrachten sein, dass bei dem ersten Ausziehen dieser tiefer schmelzenden Körper mit Petroläther eine grössere Anzahl kleiner Auszüge anstatt weniger grosser hergestellt worden waren, wodurch von vorneherein eine grössere Vertheilung der einzelnen Isomere erzielt worden sein dürfte.

In dieser Weise also gelang es endlich nach vielfacher Wiederholung der beschriebenen Operationen nicht nur das schon beschriebene Isomere vom Schmelzpunkt 205° C. vollständig zu entfernen, sondern auch das zweite isomere Mononitro-α-naphtonitril vom Schmp. 152—153° C. zu isoliren und, wenn auch in verhältnissmässig geringer Quantität rein darzustellen.

Dasselbe scheint nur in sehr untergeordnetem Masse bei der Nitrirung entstanden zu sein. In vielen Beziehungen, besonders auch im Aussehen, gleicht es sehr dem höher schmelzenden Isomeren, die kleinen Verschiedenheiten sind aus folgender kurzer Charakterisirung sowie besonders aus der später erfolgenden Beschreibung der Versuche zur Ueberführung desselben in die entsprechende Säure ersichtlich.

Mononitro-α-naphtonitril vom Schmp. 152—153° C.

In Wasser löst sich dieser Körper zwar etwas reichlicher als das höher schmelzende Isomere, aber doch immerhin noch äusserst schwierig, sehr schwer ausserdem in heissem Petroläther, etwas leichter in Schwefelkohlenstoff. Sehr reichlich wird derselbe aufgenommen von Alkohol und Eisessig, besonders beim Erwärmen, ungemein leicht und sehr reichlich schon von kaltem

Benzol und Chloroform. Man erhält denselben in hübschen, gelblich gefärbten Nadeln beim Abkühlenlassen oder Verdunsten der Lösungen in Alkohol, Aether und Eisessig, in prachtvoll glänzenden Krystallflittern aus siedendem Petroläther. Durch Sublimation konnten dagegen keine Krystalle erhalten werden.

In concentrirter heisser Salzsäure löst sich der Körper in ziemlicher Menge und scheidet sich beim Erkalten der Lösung oder bei Wasserzusatz wieder unverändert ab. Beim Erhitzen mit derselben Säure im zugeschmolzenen Rohre geht derselbe in eine Säure über, wovon später die Rede sein wird. Die volumetrische Stickstoffbestimmung lieferte Zahlen, welche mit den aus der Formel berechneten genügend übereinstimmen:

0,4288 Grm. Substanz lieferten 51,7^{cc} N bei 745^{mm} und 18° C entspr. 0,0584 Grm. und 13,63% N.

Berechnet für $C_{10}H_6NO_2CN$:	Gefunden:
N 14,14	13,63.

Nach der Entfernung dieser beiden Isomere verblieben Körper von grosser Löslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln und von Schmelzpunkten, welche zwischen 100 und 130° C. lagen. Wie schon erwähnt, konnten dieselben bis jetzt wenigstens nicht weiter zerlegt oder rein dargestellt werden. Die Ausbeute davon ist übrigens auch eine so geringe, dass sich eine Reindarstellung oder Trennung nur in dem Falle lohnen würde, wenn dieselbe ohne grössere Verluste an Material ausführbar sein würde. Eine Stickstoffbestimmung beweist, dass dieselben ihrer procentualen Zusammensetzung nach ebenfalls als Mononitronaphtonitrile anzusprechen sind, da

0,4709 Grm. Substanz 55,7^{cc} N bei 745^{mm} und 16° C entspr. 0,0636 Grm. und 13,50% N lieferten.

Berechnet:	Gefunden:
N 14,14	13,50.

Ob der Körper als ein Gemisch mehrerer Isomere oder als ein einheitlicher, nur durch Spuren anderweitiger Substanzen (Naphtonitril?) verunreinigter zu betrachten ist, konnte bis jetzt nicht zur Entscheidung gebracht werden.

Ueberblickt man die Resultate der Nitrirung von α-Naphtonitril, soweit dieselben sich bis jetzt übersehen lassen, so lieferten dieselben den Beweis:

1) dass das zur Anwendung gebrachte Nitrirungsgemisch nur Mononitroprodukte lieferte;

2) dass gleichzeitig mehrere, mindestens aber drei isomere Mononitro-α-naphtonitrile entstehen;

3) dass in sehr überwiegendem Masse ein Isomeres entsteht, dessen Schmp. bei 205° C. liegt, während solche von niedrigerem Schmelzpunkte nur in mehr untergeordnetem Masse gleichzeitig gebildet werden.

4) Nitrirung von β-Naphtonitril.

Die Nitrirung von β-Naptonitril verläuft im Allgemeinen in ganz ähnlicher Weise wie diejenige der α-Verbindung, so dass man im Ganzen mit den dort als zweckmässig gefundenen Versuchsbedingungen operiren kann. Indess empfiehlt es sich zur Darstellung grösserer Mengen des Nitrokörpers doch, ein etwas anderes Verhältniss von rauchender und concentrirter Salpetersäure zu wählen.

Eine grosse Reihe von Versuchen nämlich, welche bezweckten, diejenige Säuremischung ausfindig zu machen, welche bei sonst gleicher Operation die grösste Ausbeute liefern würde, belehrten mich, dass es vortheilhafter in dieser Hinsicht ist, mehr rauchende Salpetersäure zur Anwendung zu bringen, dagegen die Menge der concentrirten Säure etwas zu verringern.

Bei einigen dieser Versuche wurde ausserdem eine schon in der α-Reihe zu einer vorläufigen Entscheidung gebrachte Frage nochmals aufgeworfen und dann endgültig in der Weise entschieden wie es damals schon auf Grund nur einiger weniger Versuche geschehen war. Es wurde nämlich auch hier wieder constatirt, dass die Ausbeute an Nitronitril um so grösser wird, je unmittelbarer nach der vollständigen Lösung des Nitriles in dem Säuregemische die Reaction unterbrochen wird.

Bei Anwendung von rauchender Säure allein, sowie bei Einwirkung derselben auf eine Lösung des Nitriles in Eisessig ergaben sich den bei der α-Verbindung gemachten Erfahrungen conforme Resultate.

Auch darüber wurde durch besondere Untersuchungen eine Entscheidung herbeizuführen versucht, ob es vortheilhafter wäre, eine rauchende Salpetersäure von noch höherem spec. Gew. als seither zu verwenden.

Die Resultate scheinen, wenn der Unterschied auch nicht bedeutend ist, immerhin für das Beibehalten der seither verwendeten Säure zu sprechen. Einige der Versuche zur Auffindung derjenigen Bedingungen, unter welchen die beste Ausbeute erhalten würde, sind in folgender Zusammenstellung enthalten. Man wird aus derselben unschwer die Bestätigung der im Vorgehenden angedeuteten Verhältnisse entnehmen können.

Ob bei noch weiter vermehrtem Zusatze von rauchender Säure eine noch bessere Ausbeute erzielt werden könnte, diese Frage ist bis jetzt allerdings noch nicht entschieden, indess scheint mir diess nach den bei der α-Verbindung gemachten Erfahrungen nicht gerade sehr wahrscheinlich, da sich dann die Bedingungen mehr denjenigen nähern würden, wie sie vorliegen bei Anwendung von rauchender Säure allein ohne Zusatz von concentrirter Säure.

Versuch.	Dauer der Einwirkung	Substanz β-Nitril.	Salpetersäure conc.	rauch.	sp. G.	Ausbeute Nitronitril.
1.	bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe	20	150	75	1,48	12,4
2.	bis zur vollständigen Lösung der Substanz	20	150	75	1,48	14,1
3.	bis zur vollständigen Lösung der Substanz	20	150	90	1,5	13,8
4.	bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe	20	100	90	1,5	13,5
5.	bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe	20	150	100	1,48	14
6.	bis zur Lösung der Substanz	20	150	100	1,48	16,8
7.	bis zur Lösung der Substanz	20	150	150	1,48	16,9
8.	bis zur Lösung der Substanz	20	100	150	1,48	18,2

Die Darstellung mononitrirter β-Naphtonitrile geschah demnach in der Folge stets unter Einhaltung der Verhältnisse von Versuch Nr. 8.

Das Reactionsproduct wurde in derselben Weise wie jenes der α-Reihe von der entstandenen Nitrosäure getrennt, ausgewaschen und dann getrocknet. Im Aussehen und auch in manchen Eigenschaften glich dasselbe sehr dem Gemische der Mononitro-α-naphtonitrile.

5) Isolirung von Mononitro-β-Naphtonitrilen.

Die Trennung der unzweifelhaft entstandenen Isomere wurde in Folge der in der α-Reihe gemachten Erfahrungen zunächst mit Petroläther versucht. Es zeigte sich, dass das Isomerengemisch in der That gleichfalls einen in diesem Lösungsmittel schwer löslichen Körper enthielt. Die Isolirung desselben bot keine besonderen Schwierigkeiten. Durch Anwendung des bei der Isolirung des Mononitro-α-Naphtonitriles vom Schmelzpunkte

152 — 153° C. beschriebenen Extractionsverfahrens mit Petroläther, welches so oft wiederholt wurde, bis aus den in Petroläther leichter löslichen Parthieen von niedrigerem Schmelzpunkte durch weitere Extrahirung von diesem schwer löslichen Körper nichts mehr gewonnen werden konnte, wurden nicht unbeträchtliche Mengen desselben in vollständiger Reinheit abgeschieden.

Mononitro-β-naphtonitril vom Schmp. 172—173° C.

Der so gewonnene Körper ist schwer löslich in heissem Petroläther, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten resp. Verdunsten in bald längeren einfachen, prachtvoll goldglänzenden Nadeln, bald in verästelten farnkrautartigen Krystallgebilden je nach der Concentration der Lösung. Ziemlich leicht wird derselbe von Aether und Schwefelkohlenstoff, noch leichter von Benzol und ungemein leicht von Chloroform aufgenommen. Fast unlöslich in heissem Wasser löst er sich etwas in kochender concentrirter Salzsäure und scheidet sich bei Wasserzusatz oder beim Erkalten aus dieser Lösung wieder unverändert ab. Im zugeschmolzenen Rohre mit concentrirter Salzsäure auf höhere Temperatur erhitzt geht derselbe ebenfalls in eine Säure über. Durch Sublimation kann derselbe im Zustande grösster Reinheit und zwar in fast weissen, grossen Nadeln erhalten werden, welche in Uebereinstimmung mit den durch Umkrystallisiren gereinigten Producten bei 172—173° C. schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Stickstoffgehalt, welcher scharf mit dem für die Formel berechneten übereinstimmt.

0,4767 Grm. Substanz lieferten 59,5^{cc} N bei 745^{mm} und 16° C entspr. 0,0679 Grm. und 14,25% N.

Berechnet:	Gefunden:
N 14,14	14,25.

Der nach Entfernung dieser Substanz bleibende, in Petroläther leichter lösliche Körper besteht nach dem Resultate einer Stickstoffbestimmung ebenfalls nur aus Mononitronaphtonitrilen:

0,6692 Grm. Substanz lieferten 81,5^{cc} N bei 742^{mm} und 18° C entspr. 0,0918 Grm. und 13,72% N.

Berechnet:	Gefunden:
N 14,14	13,72.

Derselbe ist sehr viel heller gefärbt als das höher schmelzende Isomere und zeigt Schmelzpunkte, welche zwischen 95 und 120° C. schwanken. Eine Trennung oder Reindarstellung wurde bis jetzt noch nicht erzielt.

Die Nitrirung des β-Naphtonitriles verläuft demnach im Ganzen unter ganz ähnlichen Umständen wie diejenige der isomeren α-Verbindung. Auch hier entstehen wie dort nur Mononitroprodukte, auch hier werden mehrere — mindestens zwei — isomere Verbindungen erhalten.

Indess sind auch manche Verschiedenheiten im Verlaufe und in den Bedingungen der Reaction sowohl, als auch besonders in den Resultaten derselben zu constatiren. Auf den schwierigeren Verlauf wurde schon früher hingewiesen, als ich anführte, dass es nöthig war eine grössere Quantität rauchender Salpetersäure anzuwenden, um eine befriedigende Ausbeute an Nitronitril zu erzielen. Nicht zu verkennen ist ferner die Thatsache, dass bei der Nitrirung von β-Naphtonitril ganz allgemein merklich weniger Nitrosäure nebenbei entsteht wie in der α-Reihe, so dass die Bildung derselben schliesslich nahezu vollständig vermieden werden konnte.

Bezüglich der Resultate ist hier anzufügen, dass gerade umgekehrt wie bei der Nitrirung des α-Naphtonitriles hier vorwiegend isomere Nitronitrile von nied-

rigerem Schmelzpunkte und nur verhältnissmässig geringe Quantitäten eines solchen von höherem Schmelzpunkte gebildet wurden. Ob dieser Unterschied blos ein zufälliger ist oder nicht, kann bei dem Mangel an ähnlichen Untersuchungen bis jetzt nicht entschieden werden. Immerhin glaubte ich auf diese Verschiedenheiten im Verhalten von α- und β-Naphtalinderivaten hinweisen zu sollen.

6) Ueberführung der Mononitronaphtonitrile in die entsprechenden Carbonsäuren.

A) Nitro-α-naphtonitril vom Schmp. 205° C.

Da es sich jetzt nicht mehr um die Ueberführung von grossen Mengen Nitriles handelte, musste das schon früher angewandte Verfahren, Anwendung von concentrirten Mineralsäuren im geschlossenen Rohre wieder vortheilhaft erscheinen. Indess zog ich es vor, zunächst vergleichende Versuche mit den verschiedenen üblichen Ueberführungsmethoden vorzunehmen.

Als ganz ungeeignet erwies sich dabei die Verwendung des sonst wohl am meisten angewandten Verseifungsmittels, einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung. Denn während einerseits selbst nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflusskühler eine Entwicklung von Ammoniakgas, dessen Auftreten als sicheres Zeichen beginnender Verseifung betrachtet werden muss, nicht constatirt werden konnte, begann andererseits die alkoholische Lösung schon nach ganz kurzem Kochen sich intensiv roth zu färben. Es scheint demnach nicht die erwartete Einwirkung auf die Cyangruppe, wohl aber eine Reduction der Nitrogruppe stattgefunden zu haben. Dieser Verlauf der Reaction hat aber durchaus nichts Ungewöhnliches an sich. Bilden doch in der That alko-

holische Aetzalkalien mit die besten Reagentien zur Darstellung von Azo- und Azoy-verbindungen aus aromatischen Nitrokörpern.

Ohne die entstandenen Producte einer näheren Untersuchung zu unterwerfen wurde daher sobald die Nichtbildung einer Carbonsäure endgültig festgestellt war, zu Versuchen mit wässriger Kalilösung übergegangen. Bei Anwendung einer ziemlich concentrirten Lösung des Alkali's wurde nun zwar sofort das Auftreten von Ammoniakgas bemerkt, indess trat auch bei diesem Versuche, wenn auch nicht in dem Masse wie bei dem vorigen Färbung der Lösung ein. Dagegen konnte letztere wenigstens nahezu vollständig vermieden werden, wenn eine äusserst verdünnte Lösung von Kaliumhydroxyd in Wasser zur Verwendung kam. Allerdings verlief dann die Reaction unter äusserst schwacher Ammoniakgasentwicklung so langsam, dass zu ihrer Vollendung mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt werden musste, während dieselbe bei Anwendung von concentrirterer Lauge in Zeit von 6—7 Stunden beendet war.

In beiden letzteren Fällen wurde aus der erkalteten Lösung durch Mineralsäuren ein mehr oder weniger stark gelbbraun gefärbter Körper in Flocken abgeschieden, der deutlich saure Eigenschaften zeigte.

Die günstigsten Resultate lieferten schliesslich doch die Versuche mit concentrirten Mineralsäuren, speziell mit Chlorwasserstoffsäure. Hat man nur die Säure von genügender Concentration gewählt und die geeignete Temperatur eingehalten, so ist bei dieser Methode schon nach Verlauf weniger Stunden alles Nitril in die Carbonsäure verwandelt, welche dann meist sofort im Zustande grosser Reinheit vorliegt. Als beste Versuchsbedingungen ergaben sich die folgenden:

In ein starkwandiges Einschmelzrohr schliesst man circa 2 Grm. Nitril mit einem ziemlich grossen Ueber-

schusse einer Chlorwasserstoffsäure ein, welche bei 0° C. gesättigt wurde.

Um beim Einfüllen das Entweichen grösserer Mengen von Salzsäuregas zu vermeiden, und um das Zuschmelzen der Röhre zu erleichtern, wird dieselbe zweckmässig in einen mit Kältemischung gefüllten Cylinder gestellt.

Erhitzt man die auf diese Weise beschickte Röhre im Explosionsofen auf 150 — 160° C., dann pflegt die Reaction nach 5 Stunden beendet zu sein. Nach dem Erkalten zeigt sich die Röhre erfüllt von einer zusammenhängenden Masse hellgelber deutlich ausgebildeter Krystalle der neuen Säure. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich kein oder nur ein sehr unbedeutender Druck. Die Krystallmasse löst sich fast vollständig in kohlensaurem Alkali.

Dass die Vollständigkeit der Ueberführung weniger von der Dauer und Höhe der Temperatur der Einwirkung als vielmehr hauptsächlich von der Concentration der Chlorwasserstoffsäure abhängig ist, geht daraus hervor, dass bei Anwendung einer Säure vom spec. Gew. 1,19 auch nach 18stündigem Erhitzen und selbst bei einer Versuchstemperatur von 180° C. sich nachher meist nur etwa die Hälfte des Röhreninhaltes in kohlensaurem Alkali löste, während der Rest sich als unangegriffenes Nitril erwiess. Ausserdem bewirkte die Steigerung der Temperatur eine dunklere Färbung der entstandenen Säure. Die zur Verwendung gelangende, in beschriebener Weise hergestellte Chlorwasserstoffsäure hatte in der Regel ein spec. Gew. von etwas über 1,2.

Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser aus dem Rohre gespült und durch Dekantiren und Filtriren von der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure und dem bei der Reaction gebildeten Chlorammonium getrennt, hierauf in kohlensaurem Alkali gelöst und von etwas ungelöst bleibendem Rückstande abfiltrirt. Aus der hellgelb ge-

färbten Lösung des Alkalisalzes schied sich die Säure beim Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure in weissen, amorphen Flocken aus, welche sich meist zu einer gallertartigen, an Aluminiumhydroxyd errinnernden Masse zusammenballte. Durch Decantiren, Auswaschen und Absaugen auf einem Filtrum wurde dieselbe aschefrei gewaschen und bei 100° C. getrocknet, wobei dieselbe zu einer weissen, Kreide nicht unähnlichen Masse zusammenschrumpfte. Ihr Schmelzpunkt wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol nnd darauf folgender Sublimation etwas höher wie früher gefunden. Derselbe lag jetzt constant zwischen 241—242° C.

B) **Nitro-α-naphtonitril vom Schmp. 152—153° C.**

Zur Verseifung dieses Nitriles wurde zunächst in derselben Weise verfahren, wie es soeben für das α-Nitronaphtonitril vom Schmp. 205° C. beschrieben wurde, da es von Interesse sein musste, zu erforschen in wie weit sich die beiden isomeren Körper bei derselben Reaction ähnlich resp. verschieden verhielten. 1 Grm. des Nitriles wurde mit der entsprechenden Menge Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,2 in ein Rohr eingeschmolzen. Schon beim Zugeben der Säure ergab sich eine kleine Differenz im Verhalten der beiden Nitrile, da sich jetzt die Chlorwasserstoffsäure sofort ziemlich intensiv gelb färbte, während eine solche Färbung bei den Versuchen mit dem Nitrile vom Schmp. 205° C. nicht beobachtet wurde. Wie ein besonders angestellter Versuch lehrte, rührte die Gelbfärbung davon her, dass sich nicht unbeträchtliche Mengen des Nitriles in der Säure lösten.

Das Rohr wurde 6 Stunden lang auf 150° C. erhitzt. Nach dem Erkalten desselben enthielt dasselbe eine noch intensiver gelb gefärbte Flüssigkeit, in welcher spärliche braunschwarz gefärbte amorphe Flocken sus-

pendirt waren. Beim Oeffnen des Rohres wurde ziemlich bedeutender Druck beobachtet. Als der Inhalt mit Wasser ausgespült wurde, entstand in der Flüssigkeit eine Trübung, welche sich bald als feines, gelbes Pulver zu Boden setzte. Dieses Pulver, sowie die genannten braunen Flocken wurden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und mit kohlensaurem Alkali digerirt. Es entstand eine rothe Lösung, aus welcher verdünnte Mineralsäuren wieder braune Flocken ausschieden. Diese Flocken (a) wurden von der ebenfalls braun gefärbten Mutterlauge (b) durch Filtriren getrennt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen der Sublimation unterworfen. Es sublimirten hübsche, weisse bis hellgelbe Nadeln, deren Schmp. bei 255° C. lag. Dieselben lösten sich leicht in kohlensauren Alkalien. Aus dieser Lösung schieden verdünnte Mineralsäuren weisse amorphe Flocken aus.

Es war demnach unzweifelhaft in ähnlicher Weise wie aus dem Nitril vom Schmp. 205° C. so auch aus demjenigen vom Schmp. 152° C. eine Carbonsäure entstanden. Während jedoch die Ausbeute bei der Verseifung des ersteren eine sehr befriedigende gewesen war, wurde zunächst wenigstens aus letzterem so wenig der bei 255° C. schmelzenden Säure erhalten, dass man zunächst erwarten musste, noch grössere Mengen derselben in den Mutterlaugen aufzufinden. Leider konnten aber dem ursprünglichen sauren Filtrate sowohl, als auch der Mutterlauge b nur noch sehr geringe Mengen der Säure durch Aether entzogen werden, so dass die obige Annahme sich nur in sehr geringem Masse bestätigte. Die Reaction musste nicht in einfacher Weise verlaufen sein, sondern zur Bildung von Nebenproducten vielleicht auch von weiteren Zersetzungsproducten Veranlassung gegeben haben. Hatte schon die Anwesenheit von verhältnissmässig starkem Drucke im erkalteten Rohre auf diese

Eventualität schliessen lassen, so konnte diese Ansicht bald bestätigt werden, indem es gelang einen bei der Reaction entstandenen Körper aufzufinden, welcher sich sowohl vom Nitrile als auch von der Säure verschieden zeigte.

Das ursprüngliche saure Filtrat von den im Rohre schon ausgeschieden gewesenen Flocken und dem bei Zusatz von Wasser ausgefallenen gelben Pulver war, wie ich schon andeutete, eingedampft worden, um demselben etwa in Lösung gebliebene Carbonsäure durch Aether zu entziehen. Um ein Entweichen der event. mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure beim Verdampfen der sauren Lösung zu vermeiden, hatte ich die Lösung mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, die Säure an Natrium gebunden. Als diese rothe alkalische Lösung etwa bis zur Hälfte eingedampft war, schieden sich plötzlich ziemlich lange, dünne Nadeln in derselben aus. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass durch weiteres Eindampfen keine fernere Ausscheidung mehr erfolgte, sammelte ich dieselben auf einem Filter und wusch mit Wasser, bis kein Chlor mehr im Filtrate nachgewiesen werden konnte. Die Nadeln waren vollständig farblos geworden, lösten sich kaum in kaltem, dagegen (wenn auch schwierig) in sehr viel heissem Wasser. Die Substanz konnte durch mehrfaches Umkrystallisiren in hübschen blendend weissen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten werden.

Die Vermuthung, dieselben möchten ein schwerlösliches Natriumsalz der Säure repräsentiren, erwies sich als irrig, da dieselben auf dem Platinblech zu einer klaren Flüssigkeit schmolzen und bei weiterem Erhitzen ohne Zurücklassung von Asche verbrannten. Der Körper sublimirt in schönen Nädelchen, deren Schmp. gegen 200° C. liegt. Die Substanz, von der mir leider im Ganzen nur gegen 0,2 Grm. zur Verfügung standen

wird von Weingeist und Eisessig sehr leicht, ziemlich leicht von Chloroform und Aether aufgenommen. Dieselbe wird weder von kohlensauren noch ätzenden Alkalien, jedoch ziemlich leicht von heisser Chlorwasserstoffsäure gelöst. In einer solchen Lösung verursachte Platinchlorid keine Fällung. Gegen Lackmus verhielten sich die wässrigen und ätherischen Lösungen desselben vollständig neutral. Nach diesem Verhalten dürfte es sehr gewagt sein, irgend welche Vermuthung über die Natur dieses Körpers aufzustellen, besonders da es nicht möglich war, seine procentische Zusammensetzung zu ermitteln.

Das Auftreten dieses interessanten Körpers einerseits, die geringe Ausbeute an Säure andrerseits zeigen zur Genüge, dass die Verseifung mit concentrirten Mineralsäuren bei diesem Nitrile nicht so einfach und glatt verläuft, wie bei demjenigen vom Schmp. 205° C. Ein weiterer Versuch wurde angestellt, um zu ermitteln, ob es gelingt, einen glatten Verlauf der Reaction zu erzielen bei Anwendung verdünnterer Chlorwasserstoffsäure.

Gleichzeitig sollte auch eine niedrigere Temperatur eingehalten werden. Leider verlief aber auch dieser Versuch, trotzdem die Säure nur das sp. Gew. 1,19 hatte und obgleich das Rohr nur auf 100° C. erhitzt worden war, ganz in derselben Weise wie derjenige mit der stärkeren Säure und bei 150° C.

Nach diesen Beobachtungen musste es ferner interessant sein, zu untersuchen, ob dieses Nitril sich nur gegen Chlorwasserstoffsäure so verschieden verhalte gegenüber dem Isomeren vom Schmp. 205° C., oder ob auch bei anderen Verseifungsmethoden sich ähnliche Differenzen herausstellen würden. In dieser Absicht wurde zunächst das Verhalten des Nitriles gegen eine sehr verdünnte wässerige Lösung von Kaliumhydroxyd studiert.

Schon bei Beginn der Erwärmung färbte sich die Lösung intensiv gelb, wurde bald roth und gieng schliess-

lich in eine dickflüssige, braungefärbte Masse über. Die schwache Ammoniakgasentwicklung war erst nach dreitägigem Erhitzen am Rückflusskühler nicht mehr zu constatiren. Aus der erkalteten und mit Wasser etwas verdünnten Lösung schieden sich bei Zusatz von verdünnter Säure dunkelbraune Flocken aus. Dieselben wurden nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen der Sublimation unterworfen, lieferten jedoch kein nennenswerthes Sublimat. Ein anderer Theil derselben wurde in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Nach dem Verdunsten der hellgelben alkoholischen Lösung hinterblieb Etwas einer gelblichen undeutlich krystallisirten Masse. Ein Theil derselben löste sich in kohlensaurem Alkali und fiel aus dieser Lösung auf Zusatz einer Säure wieder aus. Es gelang jedoch nicht einen reinen einheitlichen Körper zu erlangen.

Demnach lieferte auch diese Art der Verseifung kein besseres Resultat. Es ist gerade wegen des so sehr differenten Verhaltens dieses Nitriles sehr zu bedauern, dass dasselbe in so untergeordnetem Masse bei der Nitrirung von α-Naphtonitril entstanden war, dass mir zu geringe Quantitäten desselben zur Verfügung standen, um dessen Verhalten noch weiter zu studieren.

Auch von der daraus entstehenden Säure vom Schmp. 255° C. erhielt ich in Folge der schlechten Ausbeute bei den Verseifungen und bei Verlusten durch die zur Reindarstellung nothwendig gewordenen Sublimation so wenig, dass eine eingehendere Untersuchung derselben nicht möglich war.

C) Nitro-β-naphtonitril vom Schmp. 172—173° C.

Dieses Nitril verhält sich merkwürdigerweise dem zuerst angeführten Isomeren der α-Reihe viel ähnlicher als das zweite Isomere der α-Reihe, während in einem Punkte allerdings dagegen Gemeinsamkeit des Verhaltens

zwischen dem 2. Isomeren der α-Reihe und dem der β-Reihe constatirt wurde. Die Ueberführung dieses Nitriles in die entsprechende Säure gelingt nämlich vorzüglich mit Hülfe von concentrirter Chlorwasserstoffsäure und zwar unter den für das Nitril vom Schmp. 205° C. als vortheilhaft bezeichneten Bedingungen, nur entsteht neben der neuen Carbonsäure, wenn auch nur in sehr minimalen Quantitäten stets ein in kohlensaurem Alkali unlöslicher, vollständig indifferenter Körper, ähnlich demjenigen, der bei der Verseifung des α-Nitronitriles vom Schmp. 152° C. erhalten wurde. Dieser Körper gleicht in allen seinen Eigenschaften sehr dem soeben genannten: löst sich schwer in Alkohol, krystallisirt daraus in gelben, sehr gut ausgebildeten, spröden, glänzenden Nadeln, welche zu garbenartigen Gebilden vereinigt zu sein pflegen, sublimirt in hübschen Nädelchen und schmilzt bei 210° C.

Im Uebrigen jedoch verläuft die Reaction in derselben Weise, wie bei dem Nitrile vom Schmp. 205° C. Die Ausbeute ist sehr gut. Die neue Säure scheidet sich aus der hellgelben alkalischen Lösung beim Ansäuern vollständig und schneeweiss ab. Nach dem Trocknen und Sublimiren wurde deren Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe liegt bei 295° C.

7) Die Carbonsäuren.

A) **Mononitro-α-naphtoësäure**

(Mononitro-naphtalin-α-carbonsäure)

vom Schmp. 241—242° C.

Diese Säure löst sich, wenn auch theilweise schwierig, in den meisten der üblichen Lösungsmittel. Sie löst sich ziemlich reichlich in heissem Weingeist und Eisessig, etwas schwerer in Aether und Chloroform, noch schwieriger in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther, nur spurenweise endlich in sehr viel

Wasser. Beim Erkalten resp. Verdunsten der heissgesättigten Lösungen scheidet sich dieselbe in mehr oder weniger deutlich ausgebildeten Nädelchen ab. Am besten eignet sich zum Umkrystallisiren der Säure wohl Eisessig und Weingeist. Aus letzterem Lösungsmittel besonders krystallisirt dieselbe in sehr schönen, concentrisch gruppirten flachen Nädelchen. Aus den anderen Lösungsmitteln, mit Ausnahme etwa von Aether und Chloroform, scheidet sie sich schon bei geringer Abkühlung der heiss bereiteten Lösungen in aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Flocken ab. Durch Sublimation erhält man prachtvoll glänzende, weisse bis gelblich gefärbte Flitter. Der Schmelzpunkt der aus den verschiedensten Lösungsmitteln krystallisirten und der sublimirten Säuren wurde übereinstimmend als bei 241 bis 242° C. liegend gefunden. Durch eine Elementaranalyse und volumetrische Stickstoffbestimmung (nach Zulkowsky) wurden folgende Werthe erhalten:

0,4436 Grm. bei 100° C. getrockneter Säure lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und bei schliesslichem Ueberleiten eines ziemlich lebhaften Stromes von Sauerstoffgas 0,9952 Grm. CO_2 entspr. 0,2714 Grm. und 61,18% C, sowie 0,1346 Grm. H_2O entspr. 0,0149 Grm. und 3,37% H.

0,4301 Grm. Säure lieferten 25,0^{cc} Stickstoffgas bei 737$^{mm.}$ Atmosphärendruck und 14° C, woraus sich 6,60% N berechnen.

Aus der Formel $C_{10}H_6NO_2CO_2H$ berechnet man 60,82% C und 3,22% H sowie 6,45% N.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{11}	132	60,82	61,18
H_7	7	3,22	3,37
N	14	6,45	6,60
O_4	64	—	—

Es war demnach die dem Mononitronaphtonitril entsprechende Carbonsäure erhalten worden. Dieselbe löst sich sehr leicht in kohlensauren und kaustischen Alkalien unter Bildung der Alkalisalze.

Salze.

Das **Kaliumsalz** der Säure wurde dargestellt durch Auflösen derselben in der berechneten Menge reinen Kaliumhydroxyd's. Die gelbe Lösung wurde im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure zur Verdunstung gebracht. Es hinterblieb eine Kruste, in der nur einzelne grössere Krystalle eingebettet lagen. An der Luft werden letztere bald undurchsichtig, so dass die krystallographische Untersuchung keine brauchbaren Resultate lieferte. Sie sind schwach gelblich gefärbt, hart, glasglänzend und sehr regelmässig ausgebildet. Eine getrennte Untersuchung derselben war nicht möglich.

0,4877 Grm. lufttrockene Substanz (Krystalle und Krusten) wurde bis zu constantem Gewichte bei 140° C. getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug 0,0340 Grm. entsprechend 6,96% H_2O. Für 1 Molekül H_2O berechnen sich aus der Formel $C_{10}H_6NO_2CO_2K + H_2O$ 6,59% H_2O.

0,3084 Grm. lufttrockene Substanz wurde mit reiner concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und bis zu constantem Gewichte geglüht. Es hinterblieben 0,0985 Grm. K_2SO_4, woraus sich 14,31% K berechnen. Obige Formel verlangt 14,28% K.

	Berechnet:	Gefunden:
K	14,28	14,31
H_2O	6,59	6,96.

Das Salz ist ungemein leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen verpufft dasselbe unter starkem Aufblähen und hinterlässt eine sehr schwer verbrennliche Kohle.

Zur Gewinnung eines **Bariumsalzes** wurde die in viel Wasser suspendirte Säure mit einem Ueberschusse reinen kohlensauren Bariums gekocht. Die filtrirte, grüngelbe Lösung setzte nach geeigneter Concentration meist undeutliche, zu kleinen Warzen vereinigte Krystalle ab, nur einmal schossen lange, feine Nadeln an. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich; es verbrennt unter ähnlichen Erscheinungen wie das Kaliumsalz, doch nicht ganz so heftig wie jenes. Analytische Daten wurden folgende erhalten:

0,3709 Grm. lufttrockenes Salz lieferten mit reiner concentrirter Schwefelsäure 0,1656 Grm. $BaSO_4$; daraus berechnen sich 0,097 Grm. und 26,2% Ba.

0,3849 Grm. bei 140° C. getrocknetes Salz lieferte dagegen 0,1822 Grm. $BaSO_4$ entspr. 0,1071 Grm. und 27,8% Ba.

0,4106 Grm. lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 140° C. bis zu constantem Gewicht 0,0240 Grm. entspr. 5,84% H_2O.

Aus der Formel für ein neutrales Bariumsalz $[C_{10}H_6NO_2CO_2]_2Ba$ berechnen sich aber 24,07% Ba. Der gefundene Bariumgehalt ist daher für dieses Salz um mehrere % zu hoch, man ist desshalb gezwungen anzunehmen, dass ein basisches Salz vorliege. In der That stimmen die gefundenen Zahlen ziemlich nahe auf Werthe, welche sich aus folgender Formel berechnen lassen:

$$5\,[(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba] + BaO + 10\,H_2O$$

	Berechnet:	Gefunden:
Ba (H_2O freies Salz)	27,4	27,8
Ba (mit Kryst. H_2O)	25,8	26,2
H_2O	5,6	5,84.

Die gefundenen Zahlen lassen daher vermuthen, dass dieses oder wenigstens ein ähnliches Salz vorliege. Die geringen Differenzen könnten durch die Gegenwart geringer Mengen eines anderen (des normalen?) Salzes bedingt werden. Die Bildung solch complicirt zusammengesetzter Bariumsalze ist nicht undenkbar, da wir ganz ähnlich zusammengesetzte Salze z. B. bei der Phtalsäure und der einen der beiden bekannten Nitrophtalsäuren schon seit langer Zeit kennen.

Das **Silbersalz** wird erhalten durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Silbersalpeter. Es stellt einen in Wasser ziemlich schwer löslichen, amorphen, voluminösen, gelblich gefärbten Niederschlag dar.

Das **Bleisalz** wurde dargestellt durch Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit einer Auflösung von Bleiacetat, und fällt als schwachgelb gefärbter, flockiger Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser etwas löst. Aus dieser Lösung setzen sich beim Erkalten kleine warzenförmige Gebilde ab.

Das **Kupfersalz** fällt gleichfalls als flockiger Niederschlag, wenn die Auflösung des Kaliumsalzes mit einem in Wasser gelösten Kupfersalze versetzt wird. Derselbe ist in Wasser beim Kochen ziemlich löslich. Aus dieser Lösung krystallisirt bei langsamem Erkalten eine Verbindung in ungemein kleinen intensiv blaugrün gefärbten Kryställchen, welche, wie deren Beobachtung mit der Loupe lehrte, sehr regelmässig ausgebildet sind, und zu Büscheln vereinigte Nadeln oder Prismen darstellen.

Zusammengesetzte Aether

der Säure wurden erhalten beim Erwärmen ihres Silbersalzes mit Alkylhalogenen im zugeschmolzenen Rohre. Zur Umsetzung genügte die Temperatur des kochenden Wassers. Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhren

wurde der Inhalt mit heissem Weingeist extrahirt, von ausgeschiedenem Halogensilber abfiltrirt und die ablaufende alkoholische Lösung zum Verdunsten gebracht. Die aus diesem Lösungsmittel meist gut krystallisirenden Aether waren gewöhnlich nach einmaligem Umkrystallisiren rein.

Der **Methyläther** bildet kleine gelbe Nadeln, welche in Weingeist leicht löslich sind und bei 109 — 110° C. schmelzen.

Der **Aethyläther**, in Weingeist bedeutend schwieriger löslich wie der vorige, krystallisirt ebenfalls in deutlich ausgebildeten, langen feinen Nadeln, deren Schmp. bei 93° C. liegt.

Der **Isopropyläther** wird in sehr schönen, glänzenden Kryställchen aus heissem Alkohol erhalten, in welchem Lösungsmittel derselbe schwer löslich ist. Schmp. 101,5° C.

Vergleicht man die von mir erhaltenen Resultate der Untersuchung dieser Säure mit den schon citirten Angaben von Ekstrand, so leuchtet sofort ein, dass die von mir untersuchte Säure identisch ist mit der von Ekstrand auf anderem Wege erhaltenen Säure, welche derselbe als Mononitro-α-naphtoësäure 2 bezeichnete. Den Schmelzpunkt der Säure fand dieser Forscher als bei 233° C., den des Aethyläthers als bei 92° C. liegend. Die sehr unerhebliche Differenz in den Schmelzpunkten des Aethyläthers wird wohl auf die Verschiedenheit der Thermometer zurückzuführen sein.

Dagegen war die Ekstrand'sche Säure offenbar nicht völlig rein, was er ja auch selbst vermuthet, indem er sagt, dass eine vollständige Trennung der Säuren grosse Schwierigkeiten verursachte, und dass es trotz mehrmaligem Umkrystallisiren nicht möglich war, die Schmelzpunkte scharf zu bestimmen.

B) Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmp. 255° C.

Diese Säure, von der ich, wie schon erwähnt, nur äusserst geringe Quantitäten erhalten konnte, zeigt den beiden andern von mir dargestellten isomeren Säuren ziemlich ähnliche Eigenschaften. Dagegen zeichnet sie sich vor diesen durch ihre verhältnissmässig grosse Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. Auch das schon eingehender besprochene sehr differente Verhalten derselben bei ihrer Darstellung aus dem Nitrile dürfte (theilweise wenigstens) sicher auf deren grössere Löslichkeit in Wasser zurückzuführen sein.

Wie ebenfalls schon angedeutet wurde, konnte diese Säure nur durch Sublimation in reinem Zustande erhalten werden. Man erhält sie bei dieser Operation in schönen, ziemlich langen, fast farblosen Nadeln, deren Schmp. bei 255° C. liegt. Zur Analyse war die erhaltene Quantität zu gering. Trotzdem nehme ich keinen Anstand, auch diese Säure als Mononitronaphtoësäure anzusprechen, indem ich mich bei dieser Annahme auf die Analyse ihres Nitriles, auf die Analogie ihres Entstehens aus diesem Nitrile und die Aehnlichkeit der Eigenschaften mit denen der beiden anderen isomeren Säuren stütze. Eine Säure von diesem oder einem ähnlichen Schmelzpunkte war von Ekstrand nicht erhalten worden.

C) Mononitro-β-naphtoësäure vom Schmp. 295° C.

Diese Säure gleicht in den meisten Stücken in hohem Masse der isomeren Säure vom Schmp. 241 — 242° C. Ihre Löslichkeit ist aber durchschnittlich eine geringere wie die bei jener beobachtete. In Wasser ist dieselbe so gut wie unlöslich; schwer löslich in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; ziemlich schwer löslich in heissem Weingeist und Eisessig. Aus den beiden letzt genannten Lösungsmitteln krystallisirt

dieselbe in hübschen Nädelchen, welche häufig um einen Mittelpunkt gruppirt sind und nach dem Trocknen eine zusammenhängende, verfilzte, atlasglänzende Krystallmasse bilden. Auch aus Aether und Benzol kann dieselbe in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden. Sie sublimirt in sehr schönen, fast farblosen Nadeln, deren Schmp. bei 295° C. liegt. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Parthieen zeigten denselben Schmelzpunkt.

Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung lieferten auch für diese Säure mit den aus der Formel berechneten Zahlen gut übereinstimmende Werthe:

aus 0,4768 Grm. Säure wurden erhalten 1,0664 Grm. CO_2 entspr. 0,2908 Grm. und 60,99% C, sowie 0,1463 Grm. H_2O entspr. 0,01625 Grm. und 3,46% H.

0,3680 Grm. Säure gaben 21,9^{cc} Stickstoffgas bei 740^{mm} Druck und 21° C, woraus sich berechnen 0,0241 Grm. und 6,57% N.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{11}	132	60,82	60,99
H_7	7	3,22	3,46
N	14	6,45	6,57
O_4	64	—	—

Salze.

Das **Kaliumsalz** bildet sehr kleine, büschelförmig gruppirte, stark glänzende Nädelchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

0,5550 Grm. derselben verloren bei 140° C. 0,0358 Grm. Wasser, woraus sich ein Wassergehalt von 6,45% für die lufttrockene Substanz berechnet.

Die entwässerte Substanz lieferte beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1918 Grm. K_2SO_4 entspr. 0,0859 Grm.

und 15,46% K resp. 0,1852 Grm. K_2SO_4 entspr. 0,0830 Grm. und 14,95% K.

Aus der Formel $C_{10}H_6NO_2CO_2K + H_2O$ berechnen sich 6,59% H_2O, aus der Formel $C_{10}H_6NO_2CO_2K$ aber 15,29% K.

Berechnet:		Gefunden:
Ba	15,29	15,46 — 14,95
H_2O	6,59	6,45.

Zur Darstellung eines **Bariumsalzes** dieser Säure wurde in derselben Weise verfahren, wie bei der Säure vom Schmp. 241—242° C.

Schon bei geringer Abkühlung der kochend heiss filtrirten Lösung schieden sich ziemlich reichlich sehr kleine glänzende Blättchen oder Flitter ab. Nachdem diese durch Abfiltriren von der Mutterlauge getrennt waren, konnte aus letzterer durch weiteres Eindampfen zunächst keine weitere Abscheidung erreicht werden, trotzdem die grünliche Färbung der Lösung anzudeuten schien, dass sich noch Substanz in Lösung befinde. Erst nach sehr starker Einengung der Mutterlauge schieden sich noch weitere, den zuerst erhaltenen sehr ähnliche Blättchen ab, welche jedoch getrennt aufbewahrt und untersucht wurden. Dass die getrennte Untersuchung derselben von Vortheil war, sollte sich bald zeigen. Während diese zuletzt erhaltenen, demnach leichter löslichen Blättchen nämlich Zahlen lieferten, welche in guter Uebereinstimmung mit den Zahlen stehen, welche für ein neutrales Bariumsalz berechnet wurden, führen die bei der Analyse der sich zuerst ausscheidenden, also schwerer löslichen Blättchen erzielten Resultate zu einem saueren Salze von ziemlich complizirter Zusammensetzung.

a) Leicht lösliches Salz.

0,3846 Grm. lufttrockene Substanz lieferte 0,1579 Grm. $BaSO_4$ entspr. 0,0928 Grm. und 24,13% Ba.

Die Formel $[C_{10}H_6NO_2CO_2]_2Ba$ verlangt 24,07% Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba 24,07	24,13.

b) Schwer lösliches Salz.

Aus 0,3559 Grm. bei 140° C. getrockneter Substanz entstanden 0,1386 Grm. $BaSO_4$ entspr. 0,0814 Grm. und 22,90% Ba.

Aus 0,3124 Grm. bei 140° C. getrockneter Substanz entstanden 0,1213 Grm. $BaSO_4$ entspr. 0,0713 Grm. und 22,83% Ba.

0,5263 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 140° C. bis zu constantem Gewichte getrocknet 0,0566 Grm. H_2O entspr. 10,68% H_2O.

0,3972 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0,0424 Grm. H_2O entspr. 10,67% H_2O.

Diese Zahlen stehen in guter Uebereinstimmung mit Zahlen, welche sich aus der Formel

$6\,[(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba] + C_{10}H_6NO_2CO_2H + 24\,H_2O$

berechnen lassen.

Berechnet:		Gefunden:
Ba	22,91	22,83 — 22,90
H_2O	10,63	10,68 — 10,67.

Die **übrigen Salze** dieser Säure unterscheiden sich durch ihre grössere Schwerlöslichkeit in Wasser von denjenigen der Säure vom Schmp. 241—242° C.

Ein krystallisirtes Kupfersalz konnte nicht erhalten werden; kochendes Wasser löst nur Spuren des grünlich blauen, amorphen Niederschlages.

Von zusammengesetzten Aethern

der Säure vom Schmp. 295° C. wird der **Methyläther** aus Weingeist, worin derselbe ziemlich schwer löslich

ist, in grossen, hellgelben, zu Büscheln vereinigten, spitzen Nadeln erhalten. Sein Schmp. liegt bei 112° C.

Der **Aethyläther**, in Weingeist ziemlich leicht löslich, schiesst aus diesem Lösungsmittel in gut ausgebildeten, grossen Nadeln von tiefgelber Farbe an. Dieselben sind sehr spröde und zerbrechlich; ihr Schmp. wurde als bei 109° C. liegend gefunden.

Der **Isopropyläther** ist leicht löslich in Weingeist, krystallisirt in seideglänzenden, spröden, ziemlich langen Nadeln und schmilzt bei 75—76° C.

Auch diese Säure scheint Ekstrand, wenn auch freilich nur in sehr kleiner Menge und in durchaus nicht reinem Zustande, schon in den Händen gehabt zu haben. In seiner mehrfach erwähnten Mittheilung sagt er darüber, dass aus einem Gemische der beiden durch Nitriren von β-Naphtoësäure erhaltenen Nitrosäuren nach Abscheidung einer gewissen Quantität einer Säure vom Schmelzpunkt 220° C. eine weitere Isolirung reiner Säuren durch Umkrystallisiren nicht mehr möglich war. Er führte das Gemisch desshalb in die Kalksalze über und krystallisirte letztere um. Aus diesen Salzen schied schliesslich Chlorwasserstoffsäure eine geringe Menge einer Säure ab, deren Schmp. nach dem Umlösen gegen 280° C. lag, also um 15° C. niedriger wie der von mir beobachtete. Den Schmelzpunkt des Aethyläthers dagegen fand er als bei 107° C. liegend, ziemlich übereinstimmend mit meiner Beobachtung desselben.

Die Resultate der in vorstehenden Blättern beschriebenen Versuche sind, noch einmal kurz zusammengefasst, folgende:

1) Ein Gemisch von concentrirter und von rauchender Salpetersäure wirkt auf die beiden isomeren Naphtonitrile in gleicher Weise nach zwei Richtungen hin ein. Indem einerseits Wasserstoff durch die Nitrogruppe vertreten wird unter Bildung von nitrirten Naphtonitrilen, und indem andererseits die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt wird, so dass nitrirte Naphtoësäuren entstehen;
2) diese beiden Phasen der Reaction verlaufen nicht gleichzeitig nebeneinander, sondern in zeitlicher Aufeinanderfolge, so dass man bei Unterbrechung der Einwirkung zu geeigneter Zeit dieselbe auf die erste Phase beschränken kann, wodurch dann ausschliesslich nitrirte Naphtonitrile gebildet werden, während letztere schliesslich vollständig in Nitronaphtoësäuren übergeführt werden, wenn die Reaction vollständig zu Ende geführt wird;
3) unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen entstehen bei Beschränkung der Reaction auf deren erste Phase nur Mononitroproducte (Mononitronaphtonitrile) und zwar aus beiden Naphtonitrilen mehrere isomere Modificationen;
4) es gelang von diesen isomeren Mononitronaphtonitrilen zunächst drei in reinem Zustande zu isoliren;
5) dieselben wurden in die entsprechenden Mononitronaphtalinmonocarbonsäuren übergeführt und diese letzteren, soweit als es das Material erlaubte, charakterisirt;

6) dargestellt, mehr oder weniger eingehend untersucht und event. analysirt wurden speziell folgende Verbindungen:

a) die 3 Mononitronaphtonitrile nämlich: ein Mononitro-α-naphtonitril vom Schmp. 205° C., ein Mononitro-α-naphtonitril vom Schmp. 152 bis 153° C. und ein Mononitro-β-naphtonitril vom Schmp. 172—173° C.;

b) die 3 entspr. Mononitronaphtalincarbonsäuren nämlich: eine Mononitronaphtalin-α-monocarbonsäure vom Schmp. 241—242° C., eine ebensolche vom Schmp. 255° und eine Mononitronaphtalin-β-monocarbonsäure vom Schmelzpunkt 295° C.;

c) von der α-Säure vom Schmp. 241 — 242° C. sowohl als auch von der β-Säure vom Schmp. 295° C. ferner die Kalium-, Barium-, Kupfer- und Bleisalze und endlich die Methyl-, Aethyl- und Isopropyläther.